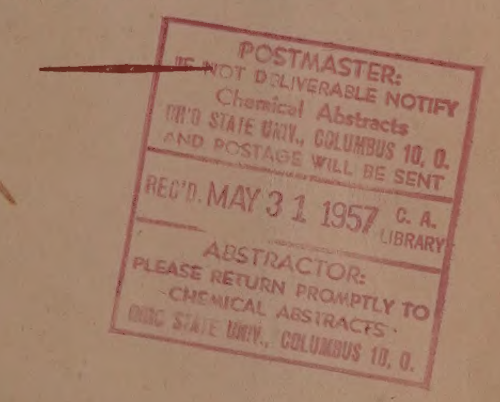
Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 2

ФЕВРАЛЬ

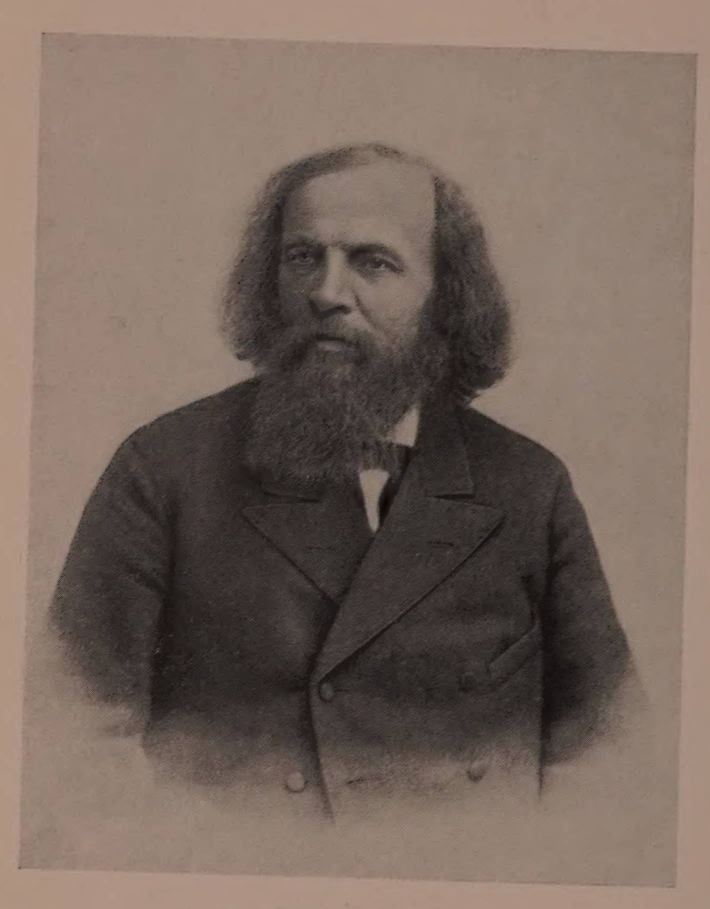
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-00379 Подписано к печати 1/III 1957. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. 4
Печ. л. 10,96+2 вклейки. Уч.-изд. листов 12,1 Заказ 1154 Тираж 3650 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ
МЕНДЕЛЕЕВ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

МЕНДЕЛЕЕВ И СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ЕГО ИДЕЙ

К пятидесятилетию со дня смерти (1907—1957 гг.)

Пятьдесят лет назад, 20 января (2 февраля) 1907 г., наука понесла невознаградимую утрату — скончался ученый с мировым именем, великий русский химик, Дмитрий Иванович Менделеев. Эта тяжелая утрата омрачила год, который мог бы стать одним из наиболее светлых в поступательном ходе культуры. Действительно, именно в 1906—1907 гг. Эйнштейн опубликовал принцип эквивалентности массы и энергии, вытекавший из только что открытой им теории относительности. Нернст высказал свой третий («тепловой») закон термодинамики, тогда же дали завершающие труды своих многолетних исследований: Ландольт — по тончайшей проверке Ломоносовского фундаментального закона сохранения вещества, Эмиль Фишер — по синтезу полипептидов. Отто Ган открыл радиоактиний, Вильштеттер впервые установил строение хлорофилла, появилось множество других работ, знаменовавших собой торжество науки. Но, одновременно с этим, радость познания и овладения природой была омрачена цепью печальных событий. Неумолимая смерть унесла жизнь ученых, чья смелая творческая мысль годами вела вперед естествоиспытателей: Марселлена Бертло, Муассана, Пьера Кюри, Розебоома, Больтцмана, Николая Меншуткина и, наконец, Д. И. Менделеева. Поистине трудный год в истории наук о природе!

Самой тяжелой из всех утрат была потеря Д. И. Менделеева. «Ньютон, Кеплер, Дарвин и Маркс, а с ними и Менделеев в своих теоретических выводах являются достоянием всего мыслящего человечества»,— писал в том же году ученый и революционер Н. А. Морозов. «Их открытия ложатся в основу мировоззрения каждого из нас и лягут в основу мировоззрения будущих поколений. Вот почему, и люди науки, и учащаяся молодежь, и представители всевозможных отраслей труда одинаково шли за гробом Менделеева, когда мы длинной вереницей провожали его 27 января 1907 г. из Технологического института на Волково кладбище, где похоронили его вместе с Добролюбовым, Писаревым, Тургеневым и другими великими писателями и учеными нашей родины»... ...«И я верю, что недалеко то время, когда освободившаяся Россия, наряду с памятниками борцам за свою гражданскую свободу, воздвигнет на своих площадях такие же бронзовые статуи и борцам за свое умственное освобождение и в их числе будет монумент и Дмитрию Ивановичу Менделееву».

В конце того же 1907 г., а именно 19 декабря, в Петербурге по постановлению Русского физико-химического общества собрался первый съезд, названный Менделеевским, в котором приняли участие виднейшие русские химики, пожелавшие почтить своими научными докладами славное имя основателя Русского химического общества. Председателем съезда был избран Н. Н. Бекетов, товарищами председателя Ф. М. Флавицкий, Н. Е. Жуковский, П. Н. Лебедев, П. И. Вальден, И. А. Каблуков, С. Н. Реформатский, Д. Н. Прянишников и Сванте Аррениус, секретарями же Л. А. Чугаев и Н. П. Костерин. В. Е. Тищенко доложил биографию Менделеева, Н. Н. Бекетов — о значении периодической системы, Г. Г. Густавсон — о Д. И. Менделееве и органической химии, П. И. Вальден — о работах по теории растворов, Б. П. Вейнберг — о работах по

молекулярной физике, Ф. Я. Капустин — об изменении объемов газов и жидкостей, Н. Е. Жуковский — о работах по сопротивлению жидкостей и воздухоплаванию, А. И. Воейков — о работах по метеорологии, В. Харичков — по изучению нефти, Н. П. Рубцов — по изучению взрывчатых веществ, Н. Г. Егоров — по метрологии, а В. Я. Курбатов — дал общий обзор деятельности знаменитого ученого. Таким образом, в 12 докладах учеников, соратников и последователей Д. И. Менделеева были подытожены разнообразные труды великого химика и физика, опубликовавшего за свою жизнь более пятисот работ. Как первый, так и последующие менделеевские съезды посвящались подведению итогов развития химии. На том же съезде в 1907 г. группа московских членов РФХО внесла предложение о создании научного химического института имени Д. И. Менделеева в докладной записке, подписанной Н. Д. Зелинским, Л. А. Чугаевым, В. П. Павловым и И. А. Каблуковым. Съезд единогласно принял это предложение, не реализованное до сих пор *.

Плоды научного творчества Д. И. Менделеева в равной мере принадлежат всем странам, всем народам и всем временам. Но сам он был истинно русским ученым, неизменно заботившимся о наибольшем благосостоянии и росте культуры своего отечества, проявившим самые характерные черты достойного представителя своей Родины. Как и его великий предшественник М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев неоднократно подчеркивал это и даже сравнительно незадолго до своей смерти (1896 г.) в ответе на приветствие химикам, собравшимся по поводу юбилея СПб университета, писал: ...«скорблю о том, что не имею сил быть со всею русскою химическою дружиною и верю, что она постоит за родное дело, как старался дряхлеющий Д. Менделеев».

* * *

Д. И. Менделеев родился 27 января (8 февраля) 1834 г. в Сибири, в гор. Тобольске. Окончив гимназию, поступил в Главный педагогический институт в СПб (1850 г.), где слушал лекции по химии А. А. Воскресенского, по математике — М. В. Остроградского, по физике — Э. Х. Ленца, по минералогии — С. С. Куторги.

По выпуске из Института с золотой медалью Д. И. Менделеев служил в Симферопольской (1855 г.) и в 1-й Одесской гимназиях, а годом позже сдал в Университете в СПб экзамен и защитил магистерскую диссертацию «Удельные объемы», а по защите диссертации pro venia legendi на тему «О строении кремнеземных соединений» получил звание приват-доцента и 23 лет от роду начал преподавание химии, длившееся 34 года. В 1859—1861 гг. Д. И. Менделеев во время научной командировки находился в Гейдельберге, слушая Коппа, Бунзена и Кирхгофа, и работая в домашней лаборатории, открыл существование критической температуры.

По возвращении в СПб Д. И. Менделеев пишет первый на русском языке учебник органической химии и получает за него от Академии наук Демидовскую премию. После избрания профессором Петербургского практического технологического института (1864 г.) Д. И. Менделеев защищает докторскую диссертацию «Рассуждение о соединении спирта с водою» (1865 г.) и утверждается ординарным профессором университета по технической химии, а в 1867 г.— по неорганической химии. После этого Д. И. Менделеев приступает к работе по подготовке лекций, приведшей к открытию периодического закона и системы элементов (1869 г.) и написанию «Основ химии». Приблизительно в это же время (1868 г.) Д. И. Менделеев принимает участие в организации Русского химического общества, после революции названного его именем. В 1890 г. Дмитрий Иванович

* Вернее, реализованное только частично, а именно, созданием после революции Менделеевского института в Москве, но как высшего учебного заведения.

был вынужден оставить преподавание и занял пост ученого хранителя Депо образцовых гирь и весов, позже (1893 г.) преобразованное в Главную палату мер и весов (еще позже переименованную во Всесоюзный институт метрологии им. Д. И. Менделеева). В 1907 г., находясь на этом посту, Д. И. Менделеев умирает от воспаления легких.

Шедший впереди своего века, Дмитрий Иванович был ученым-новатором, не мирившимся с рутиной и консерватизмом царской России. Лично зная И. М. Сеченова и Н. А. Добролюбова, изучая труды А. И. Герцена, Маркса, читая «Колокол», враждуя с защитниками спиритизма, Дмитрий Иванович не мог быть «своим человеком» для представителей официальной власти. Согласившийся передать министру графу Делянову петицию, выработанную на студенческих сходках, Дмитрий Иванович получил ее обратно с оскорбительной для него резолюцией, гласившей, что..... «ни министр и никто из состоящих на службе его императорского величества лиц не имеет права принимать подобные бумаги», что и побудило его подать в отставку. Еще ранее произошло событие, в развитии которого правящие круги царского правительства сыграли своим влиянием решающую роль. Избранный в 1876 г. членом-корреспондентом Академии наук Д. И. Менделеев был предложен А. М. Бутлеровым (1880 г.) в действительные члены и забаллотирован, что вызвало бурю возмущения во всей России.

Полный ученый титул Д. И. Менделеева исключительно велик: он был почетным доктором и членом более чем ста(!) ученых учреждений, обществ и академий всего мира. Тем более подчеркнуто оскорбительным было его «неизбрание» русским академиком.

Краткий перечень основных фактов биографии Д. И. Менделеева еще не дает представления о содержании деятельности творца науки, жизни ученого и его научном творчестве. На этом и следует сейчас остановиться, причем везде, где это будет возможным, мы рассмотрим и развитие его творческих идей, вплоть до настоящего времени. Но представить такой обзор всех его трудов, даже не претендующий на исчерпываемость, даже имеющий отрывочный и чисто иллюстративный характер, невозможно в краткой статье. Поэтому мы ограничимся предельно сжатым обзором лишь тех трех бесспорно важнейших в творчестве Д. И. Менделеева направлений, которые связаны с его периодическим законом, теорией растворов и деятельностью в области промышленности и сельского хозяйства.

* * *

Одним из величайших открытий XIX в. поистине совершившим революцию в химии, было открытие периодического закона химических элементов, сделанное Д. И. Менделеевым в 1869 г. Периодический закон, согласно которому свойства атомов химических элементов и, в первую очередь, химические свойства находятся в периодической зависимости от атомного веса, за прошедшие 88 лет не претерпел принципиальных изменений; отметим только, что атомный вес как характеристика индивидуальной природы элемента после исследований Мозелея (1913 г.) был заменен зарядом атомного ядра. Основанная на законе Д. И. Менделеева система химических элементов внесла впервые в нашу науку строгую и рациональную систематизацию всех элементов. Химия получила не только фундаментальное теоретическое обобщение, не только стала наукой, стройное и величественное здание которой исходит из единого принципа, но и приобрела надежное и испытанное рабочее средство, метод предвидения новых фактов и обобщений.

Уже сам Д. И. Менделеев, как известно, исходя из периодической системы, предсказал существование и свойства трех, не известных ранее, химических элементов, отвечающих незаполненным клеткам системы, и действительность вскоре же оправдала его предвидение; так были откры-

ты галлий (Лекок де Буабодран, 1875 г.), скандий (Нильсон и Клеве, 1879 г.), германий (Винклер, 1886 г.). По свидетельству В. Рамзая, в открытии инертных газов закон Д. И. Менделеева также явился важнейшей путеводной нитью исследования. Эти блестящие доказательства ценности периодического закона произвели во всем мире огромное впечатление, и историк химии Яффе образно писал: «Весь мир пришел стучаться в двери русского в Санкт-Петербурге». Со смертью Д. И. Менделеева поиски и исследования новых элементов шли по намеченному им пути с все возрастающей силой. Предсказанный им «двимарганец», элемент порядкового номера 75, в 1925 г. был открыт Ноддаками и назван ими рением. Но в особенности интересными оказались работы по «синтетическим» элементам, трансуранидам, от нептуния (порядковый номер 93) до менделевия (101), которые велись в свете закона Менделеева (1945—1955 гг.). Все эти элементы, открытые Мак-Милланом, Джиорсо, Сиборгом и другими, столь важные в проблеме использования атомной энергии, нашли свое место в периодической системе, послужившей мощным средством в предвидении их свойств, равно как и в дальнейшем изучении химии этих элементов.

Менделеевский периодический закон оказался могучим орудием в создании современной теории строения вещества. Благодаря этому закону мог быть открыт принцип Паули, утверждающий невозможность существования в атоме двух тождественных электронов, введено в науку представление о слоистой электронной структуре атомов, об устойчивости «октета» электронов, об образовании химических связей, обусловленных переходами электронов с атома на атом. Как статическая, так и динамическая модели атомов Г. Н. Льюиса и В. Косселя (1902—1916 гг.) исходят из периодического закона. На этом же этапе взаимно оплодотворяющее влияние спектроскопии и периодической системы привело к открытию нового элемента гафния Костером и Гевеши (1922 г.). Уже на этом этапе развития науки можно было смело сказать, что периодический закон стал основным средством в создании современной теории строения атомов и молекул и в теории химической связи. Тем самым периодический закон химических элементов оказался фактором исключительной важности, и в дальнейшем утверждении и развитии определяющей все наше миропонимание философии — философии диалектического материализма, что впервые отметил еще в прошлом веке Ф. Энгельс в своем труде «Диалектика природы».

Развитие идей Менделеева в области периодического закона шло главным образом в двух направлениях: в дальнейшем улучшении самой формы начертания системы и в открытии новых периодически меняющихся свойств атомов. Что касается первого направления, то здесь прежде всего должны быть отмечены две работы, нашедшие себе на протяжении ряда десятилетий широкое использование. Предложив свою теорию строения атомов, Нильс Бор дал начертание системы элементов как классификации атомов по строению их электронных оболочек. Эта «ступенчатая» или же «лестничная» форма, хорошо подчеркивавшая связь менделеевского закона с основами учения о строении материи, почти одновременно была предложена также и Томсеном, и с тех пор известна в науке под именем системы Бора — Томсена. Еще ранее, а именно в 1905 г., Альфред Вернер предложил пользоваться так называемым «длинным» вариантом системы, удобным для описания многих свойств, в особенности в химии комплексных соединений.

Оба эти способа изображения в своих существенных чертах уже были предусмотрены самим Д. И. Менделеевым; Бор и Томсен лишь повторили в более детализированном виде вертикальный вариант, одним из первых рассмотренный Д. И. Менделеевым, но им же был дан ранее и «длиннопериодный» Вернеровский вариант. Уже давно сам автор периодического закона нашел, что самым всеобъемлющим и удобным является наиболее широко распространенный до настоящего времени горизонтальный вариант системы.

Тем не менее на протяжении всего полувека не прекращались многочисленные попытки нахождения новых форм выражения периодического закона. Они, по мере их появления, подытоживались в обзорных трудах — монографиях, посвященных открытию Д. И. Менделеева: Л. А. Чугаевым (1913 г.), В. Я. Курбатовым (1925 г.), Е. Рабиновичем и Е. Тило (1933 г.) и т. д. Сводки этих работ были опубликованы в изданиях, связанных с менделеевскими съездами (1927 г. и 1934—1936 гг.). Использовались самые разнообразные начертания на плоскости и в пространстве; все эти начертания оказались, однако, односторонними и имеющими, так сказать, частный характер сравнительно с фундаментальным изображением системы самим Д. И. Менделеевым. Статьи по этим вопросам продолжают появляться на страницах прессы. Из числа последних публикаций укажем здесь на работу английского химика Томкеева (1954 г.), предложившего винтовую коническую и спиральную проекции изображений системы с использованием принципа картографии с широтно-долготными сетками, удобные для представления ряда свойств, например удельных весов элементов, и опубликованную (1954 г.) профессором Перуанского университета в Куско (Южная Америка) Мендозой таблицу, состоящую из тысячи ста клеток, позволяющую систематизировать различные сочетания протонов и нейтронов как ингредиентов ядер различных химических элементов.

Среди этих исследований особо должны быть отмечены работы, посвященные месту трансурановых элементов. Важный шаг был сделан Сиборгом (1953 г.), предложившим рассматривать эти элементы как аналоги редкоземельных элементов и введшим в рассмотрение, наряду с семейством лантанидов, семейства актинидов (лантаноидов и актиноидов по С. А. Щукареву). Хотя предложение Сиборга все еще нельзя считать общепринятым и оно в некоторых отношениях является дискуссионным, но оно начинает завоевывать все большее признание.

Заметные успехи науки имели место в направлении познания строения атомных ядер как формаций, также обладающих периодически сложной структурой и потому отвечающих новому выражению периодического закона. Хотя в этом направлении химиками (например автором, 1954 г.) были сделаны некоторые попытки классифицировать имеющиеся материалы, мы не станем здесь останавливаться на этом вопросе, как относящемся преимущественно к теоретической физике. Нельзя, однако, не отметить здесь важности этого направления.

Перейдем теперь к открытию новых, ранее не изученных, периодически изменяющихся свойств атомов химических элементов. На протяжении истекших пятидесяти лет оказалось возможным установить подчинение системе Д. И. Менделеева многих свойств элементов и простых тел. Исследование этого вопроса не только пополнило число иллюстраций проявления великого закона природы, но и помогло внимательнее отнестись к самому ходу изменений в пределах системы, а благодаря этому и открыть ряд новых, ранее не известных закономерностей. Хорошим примером этому может служить открытие Е. В. Бироном (1915 г.) вторичной периодичности, сказывающейся в том, что в пределах каждой группы ряд свойств меняется не монотонно, но в свою очередь более или менее периодически. Интересно, что ряд новых, недавно введенных в науку физико-химических характеристик атомов и ионов также обнаружил отчетливую подчиняемость закону Д. И. Менделеева.

Установленные еще в 1926 г. В. Гольдшмидтом ионные радиусы оказались полностью подчиняющимися периодической системе химических элементов. То же самое может быть сказано и о ионных потенциалах (Картледж, 1928 г.), электроотрицательностях атомов (Паулинг, 1932 г.) и электроотрицательностях, точнее говоря,— кристаллохимических электроотрицательностях — ионов (автор, 1949 г.). В настоящее время очевидно, что, поскольку периодичность свойств атомов самым непосредственным

образом связана с периодичностью в строении его электронных оболочек, любое свойство, так или же иначе зависящее от структуры электронных оболочек, также будет проявлять периодические изменения.

Уже из всего сказанного выше видно, что наиболее существенный в творческом наследии Менделеева его периодический закон, уже давно вошедший в мировую науку, интенсивно разрабатывался во всех странах мира. Крупное участие в этом принимали и соотечественники Д. И. Менделеева, а в наше время — школа советских химиков. К числу первых относились, например Н. А. Морозов, Ф. М. Флавицкий, Е. В. Бирон, к числу вторых —А. Е. Ферсман, С. А. Щукарев, Е. В. Ахумов, В. И. Спицын, И. П. Селинов и многие другие. Приведем здесь лишь несколько иллюстративных примеров. Так, Б. В. Некрасовым было дано уточнение расположения элементов в системе, основанное на представлении об атомах и ионах, электронных аналогах (по строению наружных электронных оболочек). Г. Б. Бокий дал начертание системы, поддерживаемое кристаллографией простых тел,— элементов. А. Н. Несмеянов в обширных исследованиях по химии элементоорганических соединений наметил развитие системы с включением сюда данных органической химии. Главным образом трудами В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана в нашей стране была создана «Химия земного шара» — геохимия, в основу построения которой был положен периодический закон Менделеева. Даже в той области, которая, казалось, была далека от менделеевских идей, а именно в термодинамике, были найдены новые обобщения; автором было показано, что абсолютные энтропии простых тел и ионов полностью подчиняются периодическому закону химических элементов.

В росте ядерной химии крупную роль играет химия изотопов. С. А. Щукарев опубликовал ряд обобщающих работ, позволивших распределить в системе Менделеева изотопы и установить периодичность изменения самих атомных весов с изменением порядковых номеров; им же было предложено и объяснение вторичной периодичности. Исходя из теории чисел и физико-химического анализа, автор дал опыт рационального построения периодической системы и позже указал на границы ее применимости в области сверхвысоких давлений.

Великий светоч знания — периодический закон Д. И. Менделеева — оказался неисчерпаемым источником новых открытий и основным законом современной химии.

* * *

На протяжении почти всей деятельности Д. И. Менделеева его внимание было сосредоточено на исследовании растворов, потребовавшем около сорока лет (1864—1906 гг.). Ни одной проблеме, даже периодическому закону, Д. И. Менделеев не посвятил столько внимания, ни одной он не занимался столь длительно и обстоятельно в своей лаборатории. Магистерская диссертация «Удельные объемы», докторская диссертация «О соединении спирта с водою», читанный им и изданный в 1875 г. курс «Растворы», его капитальный труд «Исследование водных растворов по удельному весу»— таковы крупные вехи, отмечающие собой успехи Д. И. Менделеева в этой важной области физической химии; в Собрании его сочинений (1934—1937 гг.) два тома, третий и четвертый, посвящены этой области. Чем же все это объяснить? Двумя мотивами: во-первых, коренными интересами в области химии, ибо, изучая растворы, Д. И. Менделеев надеялся найти новое понимание природы химических индивидов; во-вторых, он ясно видел всю практическую пользу изучения этой области и даже прямо ставил перед собою задачу: «дать практике достовернейшие числа для пользования при определении состава по удельному весу».

В результате многолетних исследований Дмитрий Иванович пришел к убеждению, что «растворы — суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным те-

лом», и представляют собою диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и определенных нестойких соединений между ними. Эти идеи Дмитрия Ивановича и составили собой основу гидратной или же, вообще говоря, сольватной теории, в развитии которой впоследствии сыграли немалую роль работы американского ученого Джонса.

Химическая теория растворов Менделеева была встречена вначале большинством ученых довольно холодно, а некоторыми и прямо враждебно. Даже на рубеже двух столетий, в 1900 г., т. е. еще при жизни Д. И. Менделеева, В. Нернст писал в своей широко распространенной книге «Теоретическая химия с точки зрения закона Авогадро и термодинамики»: — «В последнее время неоднократно высказывалось (Менделеевым) воззрение, называемое его последователями «гидратной теорией растворов», несмотря на то, что за ним пока еще не имеется ничего такого, что давало бы ему право именоваться «теорией растворов».

Одной из причин скептического отношения было отсутствие простых, математически сформулированных законов, описывающих основы теории. В гораздо более благоприятном положении оказалась теория Вант-Гоффа — Аррениуса, физическая теория растворов, исходившая из аналогии между газообразным и растворенным состояниями тел и давшая ряд простых, опирающихся на термодинамику, уравнений, оказавшихся хорошим рабочим средством в исследовании растворов. Эта теория и противопоставлялась, как полностью игнорировавшая взаимодействие растворенного тела и растворителя, химической теории. Но противопоставление физической теории Вант-Гоффа — Аррениуса и химической теории Менделеева оказалось лишь временным. После того как И. А. Каблуков в 1891 г. опубликовал работу, в которой им намечены были основы представления о гидратации ионов, отпали ранее казавшиеся не устранимыми взаимопротиворечия обеих теорий. Огромное количество исследований, посвященных современной физико-химической теории растворов, широко использует идеи Менделеева о взаимодействии растворенного тела и растворителя. Сюда относятся работы В. А. Плотникова, Е. Н. Гапона, В. Латимера, К. П. Мищенко, В. К. Семенченко, автора и многих других.

Не меньшее значение приобрел в науке и сам метод установления существования соединений в равновесной системе, пользуясь которым, Дмитрий Иванович смог аргументировать свои взгляды. Речь идет о суждении об образовании новых химических индивидов по появлению особых точек на кривых в диаграммах состав — свойство. Развивая «менделеевский» метод, Н. С. Курнаков дал общее учение о диаграмме состав—свойство, объединяющее химию и геометрию, так называемый физико-химический анализ, позволяющий устанавливать количество, природу и границы существования соединений, образующихся в той или другой системе, состоящей из различных веществ, путем исследования изменения свойств с изменением состава и последующего изучения построенных по этим данным диаграмм состояния. Очень многое в этом направлении было сделано самим Н. С. Курнаковым и его школой. Так, оказалось возможным по-новому подойти к пониманию природы химических индивидов, а также использовать методы физико-химического анализа для развития химии сплавов, галургии и других важных разделов химии, имеющих огромное значение для практики в широком смысле слова. Как видим, и здесь успехи современной науки своими корнями уходят в поистине классические исследования Д. И. Менделеева.

* * *

Менделеев не был ученым-теоретиком, чуждым непосредственной разработке промышленных вопросов, какими были, например, А. М. Бутлеров или Виллард Гиббс или Альберт Эйнштейн; в нем гармонично сочетались ученый-новатор, открытия которого знаменовали собой начало

новой эры в развитии всех химических дисциплин, и крупнейший деятель индустрии и сельского хозяйства. Д. И. Менделеев неизменно рассматривал свою деятельность как постоянное служение своей стране и своему народу, причем никогда не отделял ее от участия в развитии общечеловеческой культуры. Стихийный материалист в своем творчестве, практически пользовавшийся диалектическим методом исследования Д. И. Менделеев не был достаточно последовательным в своих философских убеждениях. Эта двойственность имела место и в его экономических и общественно-политических воззрениях. Поэтому, хотя Д. И. Менделеев очень многое сделал в своей борьбе за культурный рост и за пробуждение производительных сил своей отчизны, он считал капитализм основной силой в борьбе за независимость России как в области производства и сельского хозяйства, так и в области науки и образования. И все же, несмотря на это, многое сделанное им в дальнейшем оказалось крупным вкладом в производство, еще более крупным вкладом, чем сам он мог предвидеть на основе своих воззрений.

Прежде всего следует остановиться на одной из важнейших индустриальных проблем — проблеме топлива. Предложив формулу для расчета теплотворной способности топлива по химическому составу, Дмитрий Иванович не ограничился этим и глубоко вошел в разработку промышленных и экономических вопросов, связанных с добычей угля. Своей работой «Будущая сила, покоящаяся на берегах Донца» (1888 г.) Д. И. Менделеев на основе технико-экономических данных поднял во весь рост проблему развития Донбасса, одновременно поставив перспективные задачи использования каменных углей Кузнецка, Кубани, Алтая, Енисейской и Якутской областей, задачи, справиться с которыми оказалось возможным только после Великой Октябрьской социалистической революции; он же привлек внимание углехимиков к проблеме подземной газификации угля и к осуществленной в нашей социалистической промышленности проблеме использования для целей производства минеральных удобрений аммиака, получающегося на коксохимических заводах.

Таким же горячим новатором и пропагандистом роста индустрии Д. И. Менделеев выступал и в металлургии, столь тесно связанной с химией угля. Книгу «Уральская железная промышленность» шестидесятипятилетний ученый написал после утомительного и длительного личного ознакомления с заводским делом на Урале. Д. И. Менделеев предложил применять магнитный метод поисков железных руд и метод прямого восстановления (бездоменного) железа из руд, методы, которые только теперь начинают внедряться в практику; он же отстаивал необходимость использования бедных железных руд, а также хромомарганцевых месторождений.

Очень много внимания Д. И. Менделеев уделил проблеме поисков, добычи и переработки нефти. Для изучения этого дела ученый посещает сначала Баку, затем Пенсильванию (США), работает на нефтеперегонном заводе Рагозина около Нижнего Новгорода (г. Горький). Д. И. Менделеев предложил свою теорию («карбидную») происхождения нефти, развил предложения по химической переработке нефти, сконструировал аппарат для непрерывной перегонки нефти; выдвинул идею постройки нефтепровода от Каспия до Черного моря и танкеров для транспортировки нефти морским путем. В книге «Толковый тариф» Д. И. Менделеев впервые поднял ряд вопросов развития химической промышленности и использования в последней новых видов сырья, что было осуществлено в первых трех пятилетках нашего государственного плана развития народного хозяйства СССР.

Выступив пропагандистом широкого применения минеральных удобрений в сельском хозяйстве, Д. И. Менделеев приобрел земельный участок в Боблове и лично изучил вопрос применения минеральных удобрений на практике, причем его опыты получили столь широкую известность,

что к нему стали приезжать экскурсии студентов и профессоров Петровско-Разумовской сельскохозяйственной академии из Москвы. При поддержке Вольного экономического общества Дмитрий Иванович впервые широко занялся калийными удобрениями, потребовал организации добычи отечественных фосфоритов и т. д. Только много позже по инициативе товарища С. М. Кирова удалось освоить хибинские апатиты. В настоящее время химизация сельского хозяйства — дело реальное, играющее огромную роль в повышении производственных сил и в поднятии благосостояния нашей Родины. И здесь мы должны с благодарностью помнить имя Менделеева, поднявшего свой голос в защиту прогресса и указавшего правильный путь развития химизации агротехники. Так было в целом ряде разделов практики, использующей науку,— по образному выражению Дмитрия Ивановича — «для предвидения и пользы».

* * *

За полвека, прошедших со дня смерти великого Д. И. Менделеева, его идеи получили дальнейшее развитие и укрепление. На долгие годы они останутся светочем науки, помогающим человеческой культуре продолжать победное движение вперед к высотам знания и к подчинению природы могуществу человека.

А. Ф. Капустинский

Дорогой и глубокоуважаемый Валентин Алексеевич!

Отделение химических наук Академии наук СССР и Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» горячо поздравляют Вас с пятидесятилетием со дня рождения.

Ваша разносторонняя научная деятельность в области коллоидной и физической химии высокомолекулярных соединений высоко и по достоинству оценена учеными нашей страны.

Примите, дорогой Валентин Алексеевич, самые наилучшие пожелания здоровья и дальнейших творческих успехов в Вашей научной деятельности на благо нашей Родины.

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
АКАДЕМИИ НАУК СССР
И РЕДКОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ АН СССР,
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК»



ВАЛЕНТИН АЛЕКСЕЕВИЧ
КАРГИН

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

С. З. МАКАРОВ и Л. В. ЛАДЕЙНОВА

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

СООБЩЕНИЕ 13. К ИЗУЧЕНИЮ СВОЙСТВ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА

Изучение системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2— H_2O методом растворимости в интервале температур —20÷30° выявило наличие следующих твердых фаз: $ZnO_2\cdot 2H_2O$; $ZnO_2\cdot 1{,}5\ H_2O$; $ZnO_2\cdot H_2O$; $ZnO_2\cdot 0{,}5\ H_2O$, ZnO_2; $ZnO_2\cdot 0{,}5\ H_2O_2\cdot H_2O$; $ZnO_2\cdot H_2O_2$ и $ZnO_2\cdot 2H_2O_2$. Однако выделить все твердые фазы в индивидуальном состоянии, кроме $ZnO_2\cdot 0{,}5H_2O$, не удается вследствие идущего взаимодействия их с перекисью водорода в остатке. Для изучения свойств образующихся перекисных соединений цинка были приготовлены так называемые «остатки», отвечающие твердым фазам системы с небольшим содержанием равновесной жидкой фазы. Условия приготовления остатков были определены по кривым растворимости системы [1]. Данные температурных и концентрационных пределов существования твердых фаз приведены в табл. 1.

Таблица 1

Твердая фаза	Температура в °C	Пределы концентрации H_2O_2
$ZnO_2\cdot 2H_2O$	30	3,0—5,0
$ZnO_2\cdot 1{,}5H_2O$	30	17,0—18,0
$ZnO_2\cdot H_2O$	20	22,0—23,0
$ZnO_2\cdot 0{,}5\ H_2O$	—10	22,0—23,0
ZnO_2	0	43,0—44,0
$ZnO_2\cdot 0{,}5H_2O_2\cdot H_2O$	—10	41,0—42,0
$ZnO_2\cdot H_2O_2$	—20	72,0—73,0

Во избежание возникновения мелко кристаллических и вязких остатков были выбраны меньшие концентрации H_2O_2 и несколько повышенные температуры. Остатки, отвечающие указанным твердым фазам, исследовались на способность к дегидратации термическим и рентгеновским анализами.

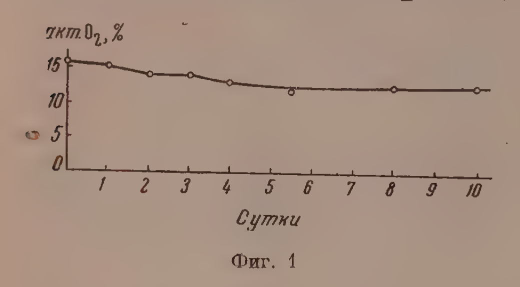
Таблица 2

Температура нагревания в °C	Состав в %			Температура нагревания в °C	Состав в %		
	ZnO	акт. O_2	H_2O		ZnO	акт. O_2	H_2O
Остаток, отвечающий $ZnO_2\cdot 1{,}5\ H_2O$				Остаток, отвечающий $ZnO_2\cdot 0{,}5\ H_2O$			
70	78,97	12,34	8,69	70	78,17	12,78	9,05
115	80,34	11,78	7,88	115	79,93	11,84	8,23
220	95,88	0,00	4,12	220	97,97	0,00	2,03
400	98,50	0,00	1,50	400	99,56	0,00	0,44
600	99,70	0,00	0,30	600	99,40	0,00	0,60

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Обезвоживание остатков** проводилось высушиванием хорошо отжатых остатков: 1) в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 в комнатных условиях; 2) в сушильном шкафу при 60°; 3) в вакуум-сушильном шкафу при 50°.

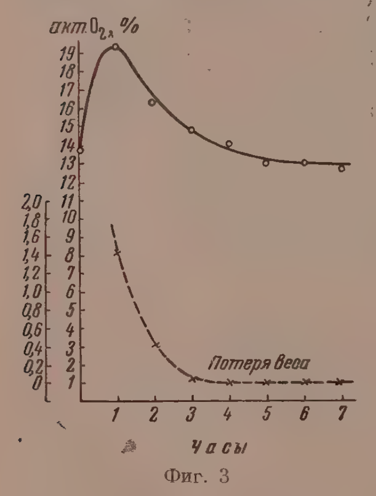
Состав продукта в процессе высушивания над концентрированной H_2SO_4 контролировался по изменению содержания в нем активного кислорода. В процессе высушивания происходила потеря активного кислорода у всех остатков, примерно до 12%, подобно тому, как изображено на диаграмме фиг. 1. Изменение состава остатков, высушиваемых в сушильном шкафу при 60°, определялось по содержанию в них активного кислорода и воды. В течение 3 *ч* происходило уменьшение содержания активного кислорода и воды во всех остатках, а затем продукты не изменяли своего состава (фиг. 2),



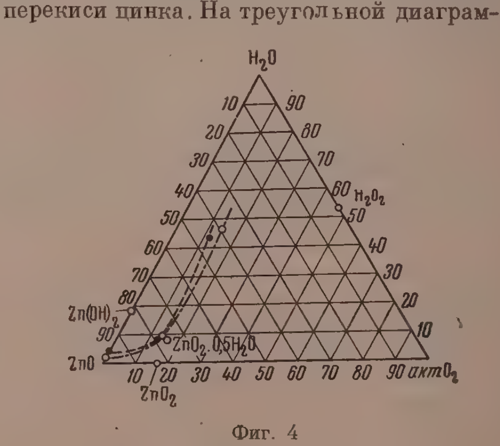
Фиг. 1

Фиг. 2

приближаясь к конечному составу, близкому к $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$. Ускоренная вакуум-сушка продуктов при 35—40° (фиг. 3) в течение первых 3 *ч* привела к частичному обезвоживанию продукта и увеличению содержания активного кислорода до ~19,5%. Конечные продукты сушки всех остатков имели состав, близкий также к $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$, но не безводной перекиси цинка. На треугольной диаграмме (фиг. 4) нанесены составы остатков, отвечающих $ZnO_2 \cdot 1,5H_2O$ (–•–) и $ZnO_2 \cdot 0,5H_2O$ (–о–), и составы этих веществ при сушке (табл. 2).



Фиг. 3

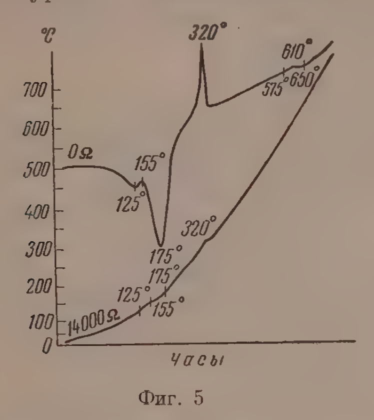


Фиг. 4

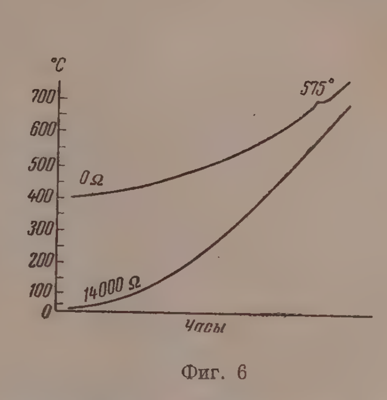
Вид кривых, соединяющих фигуративные точки, показывает, что остатки в процессе высушивания проходят путь от гидратных форм перекисных соединений цинка до гидратных форм окиси цинка, минуя безводную перекись цинка.

2. Термический анализ остатков и конечных продуктов сушки проводился методом снятия кривых нагревания на пирометре системы Курна-

кова. Предварительно были сняты кривые нагревания $Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$ (фиг. 5) и ZnO (фиг. 6). Эндотермический эффект на кривых нагревания $Zn(OH)_2 \cdot nH_2O$ при 125° соответствует удалению абсорбированной воды из гидроокиси. После 125° остается $Zn(OH)_2$, которая разрушается при 175° до ZnO. Эти температуры и их значения для $Zn(OH)_2$ совпадают с литературными данными [2].



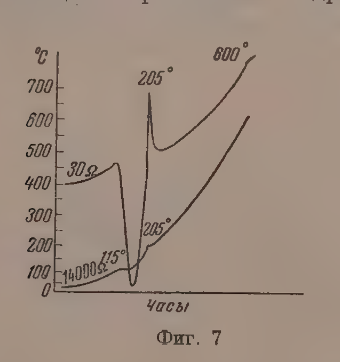
Фиг. 5



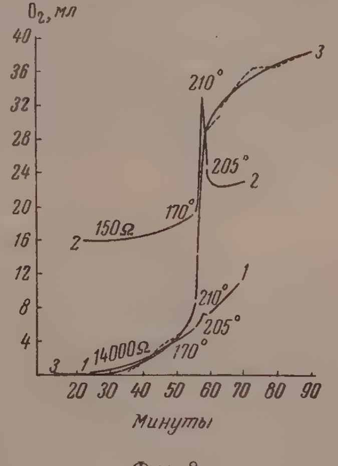
Фиг. 6

Экзотермический эффект, выявленный при 320°, отвечает потере остатков воды из гидроокиси и образованию активной окиси цинка, которая ~600° переходит в устойчивую форму. Такой же экзотермический эффект наблюдается и на дифференциальной кривой нагревания окиси цинка (фиг. 6). Подобное объяснение эффектов совпадает с результатами исследований других авторов [3—5].

Кривые нагревания остатков, отвечающих различным гидратным формам перекиси цинка, имели вид, изображенной на фиг. 7. Эндотермический эффект при 115° соответствует отщеплению абсорбированной воды, экзотермический эффект при 205° отвечает выделению активного кислорода и воды и сопровождается выбросом вещества из сосуда. Небольшой экзотермический эффект при 600° отвечает переходу активной окиси цинка в более устойчивую форму. Остаток, отвечающий $ZnO_2 \cdot 2H_2O$, высушивался в вакуум-сушильном шкафу при 60° до состава ($ZnO = 77{,}61\%$; акт. $O_2 = 11{,}52\%$; $H_2O = 10{,}87\%$), близкого к $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Для этого продукта были записаны кривые нагревания одновременно с учетом выделяющегося при нагревании газа (фиг. 8) (*1* — простая запись; *2* — дифференциальная запись; *3* — кривая выделения кислорода).



Фиг. 7



Фиг. 8

Эндотермический эффект отсутствует, а экзотермический эффект при 210°, сопровождающийся небольшим взрывом, отвечает одновременному выделению активного кислорода и воды. Бурное выделение газа совпадает с температурой экзотермического эффекта.

3. **Рентгеносъемка** остатков и их конечных продуктов сушки проводилась в камерах для поликристаллов на излучении Cu$K\alpha$ с никелевым фильтром на аппарате УРС-7. Данные рентгенограммы хорошо совпадают с результатами исследования Рейнгардта [6].

ВЫВОДЫ

1. Твердые фазы, определенные при исследовании системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O, устойчивы только с равновесными им жидкими фазами. В индивидуальном состоянии выделяется только $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

2. При обезвоживании различных твердых фаз системы конечным продуктом является $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

3. Дальнейшее длительное высушивание $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$ при 110° не дает безводной перекиси цинка ZnO_2 и сопровождается разложением перекиси.

4. Термическим анализом установлено, что разложение $ZnO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ с выделением H_2O и акт.O_2 наступает при 180—190°.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
18.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Л. В. Ладейнова, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 3.
2. R. de Forcrand, Ann. Chim. Phys. (7), **27**, 63 (1902).
3. J. Tamman, Z. anal. Chem. **126**, 121 (1923).
4. П. Н. Лященко и Д. И. Компанский, ЖПХ 8, 628 (1935).
5. N. S. Ramachadran, S. V. Battacharyya, J. Sci. Ind. Research. 11, 549 (1952).
6. Рейнгардт, Научно-исследовательская работа № 40, 1952 г., Эйленбургский целлулоидный завод.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 2

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

МЕХАНИЗМ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНОЙ МОЛЕКУЛЫ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКА

Можно считать экспериментально установленным, что в ряде случаев при адсорбции происходит диссоциация молекулы. Механизм этого явления до сих пор, однако, теоретически не исследовался. В настоящей работе рассматривается механизм такой диссоциации, происходящей в самом акте адсорбции, для случая двухатомной молекулы, адсорбирующейся на поверхности ионного кристалла. Исследуется роль, которую при этом играют свободные электроны решетки. Задача настоящей работы состоит не в количественной оценке тех или иных величин, а лишь в выяснении физического механизма явления. Следует отметить, что рассматриваемый здесь механизм является возможным, но его не следует считать единственно возможным. В частности, механизмы, протекающие без участия свободного электрона решетки, не рассматриваются в настоящей работе и заранее исключаются самой постановкой задачи (см. ниже). Таким образом, адсорбция, обусловленная затягиванием электронного облака с молекулы на решетку (так называемая «слабая» связь), подробно исследованная для случая одновалентного атома [1, 2], здесь применительно к молекуле вовсе не рассматривается. В работе показывается, что свободный электрон решетки играет роль фактора, вызывающего разрыв валентной связи внутри адсорбирующейся молекулы и одновременную хемосорбцию продуктов диссоциации.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В качестве адсорбента будем рассматривать ионный кристалл типа MR (где M — символ металла; R — символ металлоида), построенный из однозарядных ионов M^+ и R^-, трактуемых как точечные заряды. В качестве адсорбата будем рассматривать двухатомную молекулу AB, построенную из атомов A и B, каждый из которых обладает одним валентным электроном. Мы будем трактовать нашу задачу как трехэлектронную: два электрона в молекуле AB, осуществляющие связь между атомами A и B, плюс свободный электрон в кристаллической решетке адсорбента. Роль этого последнего нас и будет здесь интересовать.

Ионные кристаллы, применяемые в качестве адсорбентов, имеют самые разнообразные кристаллографические структуры. Для проведения расчета, однако, необходимо исходить из какой-либо конкретной кристаллографической модели. Мы вправе выбрать такую модель, которая наиболее удобна для расчета. Можно быть уверенным, что механизм, вскрытый на наиболее простой (в расчетном отношении) модели кристалла, сохранится (качественно) и для любой другой кристаллографической модели. Будем считать, что кристаллографическая ячейка адсорбента представляет собой объемно-центрированный параллелепипед с ребрами d_1, d_2, d_3 (где $d_3 < d_2, d_3 < d_1$), как это изображено на фиг. 1. Такая модель позволяет свести нашу трехмерную задачу к серии независимых одномерных и дву-

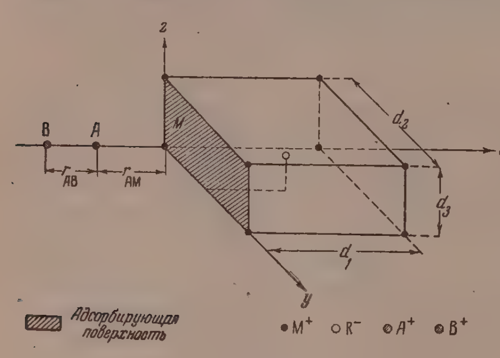
мерных задач. Пусть плоскость $x = 0$ служит адсорбирующей поверхностью. Полупространство $x < 0$ представляет собой газовую фазу, а полупространство $x > 0$ занято кристаллом адсорбента. Пусть $\mathbf{g}$ — номер металлического иона в решетке; вектор $\mathbf{g}$ имеет целочисленные составляющие g_1, g_2, g_3:

$$\mathbf{g} = (g_1,\ g_2,\ g_3),$$

где

$$\begin{cases} g_1 = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \ldots \\ g_2\ g_3 = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ \pm 3, \ldots \end{cases}$$

Пусть линия ядер в молекуле AB нормальна к поверхности кристалла, как это изображено на фиг. 1. Расстояния r_{AB} и r_{AM} — будут входить в нашу задачу в качестве параметров. Уравнение Шредингера для нашей трехэлектронной задачи имеет вид:



Фиг. 1

$$H\Psi = W\Psi, \qquad (1)$$

где

$$H = \frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) + V(x_1) + V(x_2) + V(x_3) + V(x_1,\ x_2) + V(x_1,\ x_3) + V(x_2,\ x_3) + V_{AB} + V_{AL} + V_{BL}. \qquad (2)$$

Здесь x_i — означает тройку пространственных координат для i-го электрона ($i = 1,\ 2,\ 3$); $V(x_i)$ — потенциал i-го электрона в поле всех ионов системы (т. е. в поле, создаваемом ионами A^+, B^+ и всеми M^+-и R^--ионами решетки); $V(x_i x_k)$ — потенциал взаимодействия i-го и k-го электронов; V_{AL} и V_{BL} — потенциал ионов A^+ и B^+ соответственно в поле решетки; V_{AB} — потенциал взаимодействия ионов A^+ и B^+.

Решение уравнения (1) будем искать в следующем виде:

$$\Psi = \sum_{\sigma}\sum_{\mathbf{g}} c_{\sigma\mathbf{g}}\Phi_{\sigma\mathbf{g}}, \qquad (3)$$

где

$$\Phi_{\sigma\mathbf{g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}\sum_{P}\varepsilon_P P\{\omega_{\sigma_1}(s_1)\,\varphi_A(x_1)\cdot\omega_{\sigma_2}(s_2)\,\varphi_B(x_2)\cdot\omega_{\sigma_3}(s_3)\,\varphi_{\mathbf{g}}(x_3)\}. \qquad (4)$$

Здесь s_i — спиновая координата i-го электрона; P — оператор перестановки, переставляющий электроны; символ ε_P имеет обычный смысл:

$$\varepsilon_P = \begin{cases} = +1 \ldots \text{ если } P \text{ — четная} \\ = -1 \ldots \text{ если } P \text{ — нечетная} \end{cases}$$

Функции φ_A, φ_B, $\varphi_{\mathbf{g}}$ — представляют собой пространственные атомные функции (мы будем считать их s-функциями), удовлетворяющие уравнениям:

$$\left.\begin{aligned} H_A\varphi_A &= E_A\varphi_A \ldots, \text{ где } H_A = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_A(x) \\ H_B\varphi_B &= E_B\varphi_B \ldots, \text{ где } H_B = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_B(x) \\ H_{\mathbf{g}}\varphi_{\mathbf{g}} &= E_M\varphi_{\mathbf{g}} \ldots, \text{ где } H_{\mathbf{g}} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_{\mathbf{g}}(x) \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Здесь $V_A(x)$, $V_B(x)$, $V_{\mathbf{g}}(x)$ — потенциал электрона, соответственно в поле иона A^+, в поле иона B^+ и в поле $\mathbf{g}$-го металлического иона M^+ решетки.

Функция ω_{σ_i} представляет собой спиновую волновую функцию, соответствующую спиновому квантовому числу σ_i, которое может иметь два значения:

$$\sigma_i = \begin{cases} = +\frac{1}{2} = p \ldots \text{ (положительный спин)} \\ = -\frac{1}{2} = n \ldots \text{ (отрицательный спин)} \end{cases} \tag{6}$$

Числа $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ можно рассматривать как составляющие вектора $\boldsymbol{\sigma}$:

$$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3).$$

Очевидно, вектор $\boldsymbol{\sigma}$ может иметь, согласно (6), следующие восемь значений:

$$\boldsymbol{\sigma} = (ppp),\ (ppn),\ (pnp),\ (npp),\ (nnp),\ (npn),\ (pnn),\ (nnn).$$

Суммирование в (3) проводится по всем значениям $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, g_1, g_2, g_3$.

Задача сводится к определению коэффициентов $c_{\sigma g}$ в (3); они определяются из системы уравнений:

$$\frac{\partial I}{\partial c^*_{\sigma g}} = \sum_{\sigma'} \sum_{g'} c_{\sigma' g'} \left(H^{\sigma g}_{\sigma' g'} - W S^{\sigma g}_{\sigma' g'}\right) = 0, \tag{7}$$

где

$$I = \sum_s \int \Psi^* (H - W) \Psi \, d\tau.$$

Здесь

$$\begin{cases} H^{\sigma g}_{\sigma' g'} = \sum\limits_s \int \Phi^*_{\sigma g} H \Phi_{\sigma' g'} \, d\tau & (8) \\ S^{\sigma g}_{\sigma' g'} = \sum\limits_s \int \Phi^*_{\sigma g} \Phi_{\sigma' g'} \, d\tau & (9) \end{cases}$$

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Заметим, что матричные элементы (8), как можно показать, обладают следующими свойствами:

$$\begin{cases} H^{\sigma g}_{\sigma' g'} = 0 \ldots, \text{ если } \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \neq \sigma_1' + \sigma_2' + \sigma_3' & (10а) \\ H^{\sigma g}_{\sigma' g'} = H^{\sigma' g'}_{\sigma g} & (10б) \\ H^{\sigma g}_{\sigma' g'} = H^{-\sigma g}_{-\sigma' g'} & (10в) \end{cases}$$

В дальнейшем мы воспользуемся этими свойствами.

Займемся вычислением матричных элементов (8). Введем обозначения:

$$\left.\begin{aligned} S^l_{l'} &= \int \varphi_l(x_i)\, \varphi_{l'}(x_i)\, d\tau_i \\ Q^l_{l'} &= \int \varphi_l(x_i) \{V(x_i) - V_{l'}(x_i)\} \varphi_{l'}(x_i)\, d\tau_i \\ R^{lm}_{l'm'} &= \int \varphi_l(x_i)\, \varphi_m(x_k)\, V(x_i, x_k)\, \varphi_{l'}(x_i)\, \varphi_{m'}(x_k)\, d\tau_i\, d\tau_k \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

где $i, k = 1, 2, 3$, причем $i \neq k$, а значки l, m, l', m' могут принимать значения:

$$\left.\begin{aligned} l, m &= \mathrm{A, B, g} \\ l', m' &= \mathrm{A, B, g'} \end{aligned}\right\}$$

Примем следующие апроксимации:

а) Будем считать, что возмущение, обусловленное обрывом решетки,

чувствует на себе лишь первый (поверхностный) слой атомов [атомы с номерами $\mathbf{g} = (0, g_2, g_3)$].

б) Будем считать, что возмущающее действие чужеродной молекулы AB чувствует на себе лишь ближайший к ней атом решетки [атом $\mathbf{g} = (0, 0, 0)$].

в) Будем считать, что волновые функции $\varphi_{\mathbf{g}}$ двух соседних атомов решетки достаточно слабо перекрываются.

При этом мы можем положить:

$$S^l_{l'} = \begin{cases} = 1 \ldots\ldots, & \text{если } l = l' \text{ (при любом } l) \\ = S_{AB} \ldots, & \text{если } l = A,\ l' = B \text{ или } l = B,\ l' = A \\ = S_{AM} \ldots, & \text{если } l = A,\ l' = M \text{ или } l = M,\ l' = A \\ = S_{BM} \ldots, & \text{если } l = B,\ l' = M \text{ или } l = M,\ l' = B \\ = 0 \ldots\ldots & \text{во всех остальных случаях} \end{cases} \tag{12а}$$

$$Q^l_{l'} = \begin{cases} = \alpha_A \ldots, & \text{если } l = l' = A \\ = \alpha_B \ldots, & \text{если } l = l' = B \\ = \alpha_M \ldots, & \text{если } l = l' = M \\ = \alpha \ldots, & \text{если } l = l' = \mathbf{g} \neq (0, g_2, g_3) \\ = \alpha' \ldots, & \text{если } l = l' = \mathbf{g} = (0, g_2\ g_3) \neq (0, 0, 0) \\ = \beta_{AB} \ldots, & \text{если } l = A,\ l' = B \\ = \beta_{BA} \ldots, & \text{если } l = B,\ l' = A \\ = \beta_{AM} \ldots, & \text{если } l = A,\ l' = M \\ = \beta_{MA} \ldots, & \text{если } l = M,\ l' = A \\ = \beta_{BM} \ldots, & \text{если } l = B,\ l' = M \\ = \beta_{MB} \ldots, & \text{если } l = M,\ l' = B \\ = \beta \ldots, & \text{если } l = \mathbf{g} = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2, g_3), \\ & \qquad l' = \mathbf{g}' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1) \\ = \beta \ldots, & \text{если } l = \mathbf{g} = (0, g_2, g_3),\ l' = \mathbf{g}' = (0, g_2, g_3 \pm 1) \\ = 0 \ldots, & \text{во всех остальных случаях} \end{cases} \tag{12б}$$

$$R^{lm}_{l'm'} = \begin{cases} = \eta_{AB} \ldots, & \text{если } l = l' = A,\ m = m' = B \\ = \eta_{AM} \ldots, & \text{если } l = l' = A,\ m = m' = B \\ = \eta_{BM} \ldots, & \text{если } l = l' = B,\ m = m' = M \\ = \zeta_{AB} \ldots, & \text{если } l = m' = A,\ l' = m = B \\ = \zeta_{AM} \ldots, & \text{если } l = m' = A,\ l' = m = M \\ = \zeta_{BM} \ldots, & \text{если } l = m' = B,\ l' = m = M \\ = 0 \ldots & \text{во всех остальных случаях} \end{cases} \tag{12в}$$

где символом M обозначен атом решетки с номером $\mathbf{g} = (0, 0, 0)$.

При вычислении матричных элементов (8) воспользуемся апроксимациями (12а, б, в) и, кроме того, будем пренебрегать членами, содержащими квадраты (и более высокие степени) интегралов неортогональности $S^l_{l'}$ (где $l \neq l'$). В рамках этих приближений все матричные элементы (8), для которых

$$\mathbf{g}' - \mathbf{g} \neq (0, 0, 0),\ (0, 0, \pm 1)$$

обращаются в нуль.

Примём сокращенные обозначения

$$
\left.\begin{aligned}
\varepsilon &= E_A + E_B + E_M + V_{AB} + V_{AL} + V_{BL}\\
C &= \alpha_A + \alpha_B + \alpha_M + \eta_{AB} + \eta_{AM} + \eta_{BM}\\
C_{AB} &= \alpha_A + \alpha_B + \eta_{AB}\\
C_{AM} &= \alpha_A + \alpha_M + \eta_{AM}\\
C_{BM} &= \alpha_B + \alpha_M + \eta_{BM}\\
A_{AB} &= (\beta_{AB} + \beta_{BA})\, S_{AB} + \zeta_{AB}\\
A_{AM} &= (\beta_{AM} + \beta_{MA})\, S_{AM} + \zeta_{AM}\\
A_{BM} &= (\beta_{BM} + \beta_{MB})\, S_{BM} + \zeta_{BM}
\end{aligned}\right\} \qquad (13)
$$

Для интересующих нас матричных элементов (8) мы получаем, в соответствии с (10б, в) и (12а, б, в), как можно показать:

Для диагональных элементов ($\sigma = \sigma'$):

$$
H^{pppg}_{pppg'} = H^{nnng}_{nnng'} = \begin{cases}
= \varepsilon + C - A_{AB} - A_{AM} - A_{BM} \ldots, & \text{если } g' = g = (0,0,0)\\
= \varepsilon + \alpha' + C_{AB} - A_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha + C_{AB} - A_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g \neq (0, g_2, g_3)\\
= \beta' \ldots, & \text{если } g' = (0, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (0, g_2, g_3)\\
= \beta \ldots, & \text{если } g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1),\ g \neq (0, g_2, g_3)\\
= 0 \ldots & \text{во всех остальных случаях}
\end{cases}
$$

$$
H^{ppng}_{ppng'} = H^{nnpg}_{nnpg'} = \begin{cases}
= \varepsilon + C - A_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g = (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha' + C_{AB} - A_{AB}, & \text{если } g' = g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha + C_{AB} - A_{AB}, & \text{если } g' = g \neq (0, g_2, g_3)\\
= \beta' \ldots, & \text{если } g' = (0, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (0, g_2, g_3)\\
= \beta \ldots, & \text{если } g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1),\ g \neq (0, g_2, g_3)\\
= 0 \ldots & \text{во всех остальных случаях}
\end{cases}
\qquad (14a)
$$

$$
H^{pnpg}_{pnpg'} = H^{npng}_{npng'} = \begin{cases}
= \varepsilon + C - A_{AM} \ldots, & \text{если } g' = g = (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha' + C_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha + C_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g \neq (0, g_2, g_3)\\
= \beta' \ldots, & \text{если } g' = (0, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (0, g_2, g_3)\\
= \beta \ldots, & \text{если } g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1),\ g \neq (0, g_2, g_3)\\
= 0 \ldots & \text{во всех остальных случаях}
\end{cases}
$$

$$
H^{nppg}_{nppg'} = H^{pnng}_{pnng'} = \begin{cases}
= \varepsilon + C - A_{BM} \ldots, & \text{если } g' = g = (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha' + C_{AB} \ldots & \text{если } g' = g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, 0)\\
= \varepsilon + \alpha + C_{AB} \ldots, & \text{если } g' = g \neq (0, g_2, g_3)\\
= \beta' \ldots, & \text{если } g' = (0, g_2, g_3 \pm 1),\ g = (0, g_2, g_3)\\
= \beta \ldots, & \text{если } g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1),\ g \neq (0, g_2, g_3)\\
= 0 \ldots & \text{во всех остальных случаях}
\end{cases}
$$

Для недиагональных элементов ($\sigma \neq \sigma'$):

$$\left.\begin{array}{l} H^{nppg}_{pnpg'} = H^{pnng}_{npng'} = H^{npng}_{nppg'} = H^{npng}_{pnng'} = \begin{cases} = -A_{AB}\ldots, \text{ если } g' = g \\ = 0\ldots \text{ в ост. случаях} \end{cases} \\ H^{ppng}_{nppg'} = H^{nnpg}_{pnng'} = H^{nppg}_{ppng'} = H^{pnng}_{nnpg'} = \begin{cases} = -A_{AM}\ldots, \text{ если } g' = g = \\ \qquad = (0, 0, 0) \\ = 0\ldots \text{ в ост. случаях} \end{cases} \\ H^{pnpg}_{ppng'} = H^{npng}_{nnpg'} = H^{ppng}_{pnpg'} = H^{nnpg}_{npng'} = \begin{cases} = -A_{BM}\ldots, \text{ если } g' = g = \\ \qquad = (0, 0, 0) \\ = 0\ldots \text{ в ост. случаях} \end{cases} \end{array}\right\} \quad (14б)$$

Все остальные матричные элементы (8), согласно (10а), обращаются в нуль.

Обратимся теперь к матричным элементам (9). Пренебрегая при вычислении этих матричных элементов членами, содержащими квадраты и более высокие степени) интегралов неортогональности $S^{l}_{l'}$ (где $l \neq l'$), мы получаем, как можно показать:

$$S^{\sigma' g}_{\sigma' g'} = \begin{cases} = 1\ldots, \text{ если } \sigma = \sigma' \text{ и } g = g' \\ = 0\ldots \text{ в остальных случаях} \end{cases} \quad (15)$$

3. ИСХОДНАЯ СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ

Возвратимся теперь к уравнениям (7). Согласно (10а), при суммировании по σ' в (7) сохраняются лишь те члены, для которых σ' отличается от σ перестановкой двух неодинаковых спинов. Система уравнений (7) распадается на четыре независимые системы соответственно четырем возможным значениям результирующего спина:

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 = +\frac{3}{2}, \quad +\frac{1}{2}, \quad -\frac{1}{2}, \quad -\frac{3}{2}.$$

Мы имеем:

$$c_{pppg} W = \sum_{g'} c_{pppg'} H^{pppg}_{pppg'} \quad (16а)$$

$$\left.\begin{array}{l} c_{ppng} W = \sum_{g'} \{ c_{ppng'} H^{ppng}_{ppng'} + c_{pnpg'} H^{ppng}_{pnpg'} + c_{nppg'} H^{ppng}_{nppg'} \} \\ c_{pnpg} W = \sum_{g'} \{ c_{ppng'} H^{pnpg}_{ppng'} + c_{pnpg'} H^{pnpg}_{pnpg'} + c_{nppg'} H^{pnpg}_{nppg'} \} \\ c_{nppg} W = \sum_{g'} \{ c_{ppng'} H^{nppg}_{ppng'} + c_{pnpg'} H^{nppg}_{pnpg'} + c_{nppg'} H^{nppg}_{nppg'} \} \end{array}\right\} \quad (16б)$$

$$\left.\begin{array}{l} c_{nnpg} W = \sum_{g'} \{ c_{nnpg'} H^{nnpg}_{nnpg'} + c_{npng'} H^{nnpg}_{npng'} + c_{pnng'} H^{nnpg}_{pnng'} \} \\ c_{npng} W = \sum_{g'} \{ c_{nnpg'} H^{npng}_{nnpg'} + c_{npng'} H^{npng}_{npng'} + c_{pnng'} H^{npng}_{pnng'} \} \\ c_{pnng} W = \sum_{g'} \{ c_{nnpg'} H^{pnng}_{nnpg'} + c_{npng'} H^{pnng}_{npng'} + c_{pnng'} H^{pnng}_{pnng'} \} \end{array}\right\} \quad (16в)$$

$$c_{nnng} W = \sum_{g'} c_{nnng'} H^{nnng}_{nnng'} \quad (16г)$$

Здесь при суммировании по g' сохраняются лишь три члена:

$$g' = (g_1, g_2, g_3), \ (g_1, g_3, g_3 - 1), \ (g_1, g_2, g_3 + 1).$$

Из сравнения уравнения (16а) с уравнением (16г), а также уравнения (16г) с уравнением (16б) мы получаем на основании (10в):

$$c_{-\sigma,g} = C c_{\sigma,g} \tag{17}$$

где C — произвольный множитель. Мы положим

$$C = 0. \tag{18}$$

Задача сводится к решению уравнений (16а) и (16б).

Уравнения (16а) нас могут не интересовать. Действительно, решение этих уравнений приводит к таким состояниям системы, которые характеризуются как отсутствием связи атомов A и B между собой, так и отсутствием связи каждого из этих атомов с решеткой.

Мы положим

$$c_{pppg} = 0 \tag{19}$$

и обратимся к решению уравнений (16б). Перепишем эти уравнения, введя вместо неизвестных c_{ppng}, c_{pnpg}, c_{nppg}, новые неизвестные:

$$\left.\begin{aligned} x_g &= x(g_1, g_2, g_3) = \frac{1}{2}(c_{pnpg} - c_{nppg}) \\ y_g &= y(g_1, g_2, g_3) = \frac{1}{3}\left(c_{ppng} - \frac{1}{2}c_{pnpg} - \frac{1}{2}c_{nppg}\right) \\ z_g &= z(g_1, g_2, g_3,) = \frac{1}{3}(c_{ppng} + c_{pnpg} + c_{nppg}) \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

и подставляя в (16б) выражения (14а, б) для матричных элементов $H^{\sigma g}_{\sigma' g'}$. При этом уравнения (16б) после простых преобразований принимают вид:

При $g \neq (0, g_2, g_3)$:

$$\left.\begin{aligned} & x(g_1, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha + C_{AB} + A_{AB}) + \\ & \qquad + [x(g_1, g_2, g_3 - 1) + x(g_1, g_2, g_3 + 1)]\beta = 0 \\ & y(g_1, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha + C_{AB} - A_{AB}) + \\ & \qquad + [y(g_1, g_2, g_3 - 1) + y(g_1, g_2, g_3 + 1)]\beta = 0 \\ & z(g_1, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha + C_{AB} - A_{AB}) + \\ & \qquad + [z(g_1, g_2, g_3 - 1) + z(g_1, g_2, g_3 + 1)]\beta = 0 \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

При $g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, g_3)$:

$$\left.\begin{aligned} & x(0, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha' + C_{AB} + A_{AB}) + \\ & \qquad + [x(0, g_2, g_3 - 1) + x(0, g_2, g_3 + 1)]\beta' = 0 \\ & y(0, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha' + C_{AB} - A_{AB}) + \\ & \qquad + [y(0, g_2, g_3 - 1) + y(0, g_2, g_3 + 1)]\beta' = 0 \\ & z(0, g_2, g_3)(\varepsilon - W + \alpha' + C_{AB} - A_{AB}) + \\ & \qquad + [z(0, g_2, g_3 - 1) + z(0, g_2, g_3 + 1)]\beta' = 0 \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

$$
\left.\begin{aligned}
&\text{При } \mathbf{g}=(0,0,g_3)\neq(0,0,0):\\
&x(0,0,g_3)(\varepsilon-W+\alpha'+C_{AB}+A_{AB})+\\
&\qquad+[x(0,0,g_3-1)+x(0,0,g_3+1)]\beta'=0\\
&y(0,0,g_3)(\varepsilon-W+\alpha'+C_{AB}-A_{AB})+\\
&\qquad+[y(0,0,g_3-1)+y(0,0,g_3+1)]\beta'=0\\
&z(0,0,g_3)(\varepsilon-W+\alpha'+C_{AB}-A_{AB})+\\
&\qquad+[z(0,0,g_3-1)+z(0,0,g_3+1)]\beta'=0\\
&\text{При } \mathbf{g}=(0,0,0):\\
&x(0,0,0)\left(\varepsilon-W+C+A_{AB}-\frac{1}{2}A_{AM}-\frac{1}{2}A_{BM}\right)+\\
&+[x(0,0,-1)+x(0,0,+1)]\beta'=\frac{3}{2}y(0,0,0)(A_{BM}-A_{AM})\\
&y(0,0,0)\left(\varepsilon-W+C-A_{AB}+\frac{1}{2}A_{AM}+\frac{1}{2}A_{BM}\right)+\\
&+[y(0,0,-1)+y(0,0,+1)]\beta'=\frac{1}{2}x(0,0,0)(A_{BM}-A_{AM})\\
&z(0,0,0)(\varepsilon-W+C-A_{AB}-A_{AM}-A_{BM})+\\
&\qquad+[z(0,0-1)+z(0,0+1)]\beta'=0
\end{aligned}\right\}\quad(23)
$$

Мы получаем три не связанные между собой системы уравнений (21), (22) и (23). Этот результат есть следствие выбранной нами кристаллографической модели.

Уравнения (21) и (22) имеют тривиальные решения, которые нас здесь могут не интересовать. Действительно, уравнения (21) приводят к таким состояниям системы, при которых электрон решетки находится в объемной зоне проводимости кристалла (т. е. остается свободным). Эти состояния не дают адсорбции. Уравнения (22) приводят к состояниям, соответствующим электрону в поверхностной зоне проводимости. Эти состояния также не дают адсорбции.

Мы положим

$$x_{\mathbf{g}}=y_{\mathbf{g}}=z_{\mathbf{g}}=0 \text{ при всех } \mathbf{g}\neq(0,0,g_3) \qquad (24)$$

В этом случае волновая функция (3), согласно (18), (19), (20) и (24), принимает вид:

$$\Psi=\sum_{\mathbf{g}}\{(x_{\mathbf{g}}+y_{\mathbf{g}})[\Phi_{ppn\mathbf{g}}-\Phi_{npp\mathbf{g}}]+(x_{\mathbf{g}}-y_{\mathbf{g}})[\Phi_{pnp\mathbf{g}}-\Phi_{ppn\mathbf{g}}]+$$
$$+z_{\mathbf{g}}[\Phi_{ppn\mathbf{g}}+\Phi_{pnp\mathbf{g}}+\Phi_{npp\mathbf{g}}]\} \qquad (25)$$

Здесь $\mathbf{g}=(0,0,g_3)$, причем суммирование проводится по всем значениям g_3. (В дальнейшем мы будем опускать значок 3 в g_3.) Первая и вторая квадратные скобки в (25) представляют собой состояния, выражающие соответственно связь атомов A и B с решеткой

Задача сводится к отысканию коэффициентов $x(0,0,g)$, $y(0,0,g)$, $z(0,0,g)$, которые определяются из уравнений (23). Эти уравнения можно удовлетворить решениями следующих двух типов:

I. Решения первого типа («периодические» решения):

$$\left.\begin{aligned}x(0,0,g)&=X\sin\lambda g\\ y(0,0,g)&=Y\sin\mu g\\ z(0,0,g)&=Z\sin\mu g\end{aligned}\right\}, \qquad (26)$$

где X, Y, Z — произвольные коэффициенты, а λ и μ — вещественные параметры. При этом, как легко убедиться, возможны два случая:

$$\text{а) } X \neq 0,\ Y = 0,\ Z = 0. \tag{26а}$$

$$\text{б) } X = 0,\ Y \neq 0 \text{ при } X = 0,\ Z \neq 0. \tag{26б}$$

Решения типа (26), как увидим в дальнейшем (см. п. 4), приводят к таким состояниям системы, при которых электрон решетки остается свободным (принадлежит поверхностной зоне проводимости кристалла) и не принимает участия в адсорбции.

II. Решение второго типа («затухающие» решения):

$$\left.\begin{aligned} x(0, 0, g) &= Xe^{i\lambda|g|} \\ y(0, 0, g) &= Ye^{i\mu|g|} \\ z(0, 0, g) &= Ze^{i\mu|g|} \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

где X, Y, Z — неизвестные коэффициенты, подлежащие определению, а λ и μ, вообще говоря,— комплексные параметры:

$$\left.\begin{aligned} \lambda &= \lambda' + i\lambda'' \\ \mu &= \mu' + i\mu'' \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

(здесь $\lambda', \lambda'', \mu', \mu''$ — вещественные). Заметим, что так как волновая функция должна оставаться конечной на бесконечности, то следует считать:

$$\lambda'' \geqslant 0,\ \mu'' \geqslant 0. \tag{29}$$

Здесь мы имеем два случая:

$$\text{а) } X = 0,\ Y = 0,\ Z \neq 0 \tag{27а}$$

$$\text{б) } X \neq 0,\ Y \neq 0,\ Z = 0 \tag{27б}$$

Решения типа (27), как увидим (см. п. 4), приводят к таким состояниям системы, когда электрон решетки локализован на локальном уровне, возникающем в энергетическом спектре кристалла при приближении к кристаллу молекулы AB.

4. ДВА ТИПА РЕШЕНИЙ

Рассмотрим различные решения уравнений (23).

Iа). Подставляя (26) и (26а) в уравнения (23), будем иметь:

$$W = W_\lambda = \varepsilon + \alpha' + (C_{AB} + A_{AB}) + 2\beta' \cos\lambda. \tag{30}$$

Энергия системы, как видим, складывается из энергии свободного электрона в поверхностной зоне проводимости и энергии молекулы AB, находящейся в поле решетки.

Волновая функция (25), согласно (26) и (26а), принимает вид:

$$\Psi = X \sum_g \sin\lambda g\, (\Phi_{pnpg} - \Phi_{nppg}) \tag{31}$$

где X — определяется из условия нормировки, а параметр λ остается произвольным. Состояние (31) соответствует связи атомов A и B друг с другом и отсутствию связи их с решеткой.

Iб) Подставляя (26) и (26б) в (23), будем иметь:

$$W = W_\mu = \varepsilon + \alpha' + (C_{AB} - A_{AB}) + 2\beta' \cos\mu. \tag{32}$$

Волновая функция (25) в этом случае, согласно (26) и (26б), имеет вид:

$$\Psi = C \sum_g \sin \mu g \, \{(\Phi_{ppng} + \Phi_{nppg}) + (\Phi_{ppng} + \Phi_{pnpg}) + C' (\Phi_{nppg} + \Phi_{pnpg})\}, \tag{33}$$

где параметр μ остается произвольным, C определяется из условия нормировки; C' остается произвольным, причем $C = Y + \frac{1}{2} Z$ и $C' = -\left(2Y - \frac{1}{2} Z\right) \Big/ \left(Y + \frac{1}{2} Z\right)$. Состояние (33) соответствует как отсутствию связи атомов A и B между собой, так и отсутствию связи каждого из них с решеткой.

IIа) Решение (27) в случае (27а) мы здесь не будем рассматривать. Это решение, как можно показать, приводит к такому состоянию системы, которое, как и состояние (33), не дает связи между атомами. Это состояние не приводит к адсорбции и может нас не интересовать.

IIб) Рассмотрим решение (27) в случае (27б). Уравнения (23) в этом случае могут быть переписаны так (где $g \neq 0$):

$$\left.\begin{aligned} & Xe^{i\lambda|g|} (\varepsilon - W + \alpha' + C_{AB} + A_{AB} + 2\beta' \cos \lambda) = 0 \\ & Ye^{i\mu|g|} (\varepsilon - W + \alpha' + C_{AB} - A_{AB} + 2\beta' \cos \mu) = 0 \\ & X\left(\varepsilon - W + C + A_{AB} - \frac{1}{2} A_{AM} - \frac{1}{2} A_{BM} + 2\beta' e^{i\lambda}\right) = Y \frac{3}{2} (A_{BM} - A_{AM}) \\ & Y\left(\varepsilon - W + C - A_{AB} + \frac{1}{2} A_{AM} + \frac{1}{2} A_{BM} + 2\beta' e^{i\mu}\right) = X \frac{1}{2} (A_{BM} - A_{AM}) \end{aligned}\right\} \tag{34}$$

Условия совместности этих уравнений имеют вид:

$$W = \varepsilon + \alpha' + (C_{AB} + A_{AB}) + 2\beta' \cos \lambda = \varepsilon + \alpha' + (C_{AB} - A_{AB}) + 2\beta' \cos \mu \tag{35}$$

$$(a + 2i\beta' \sin \lambda)(b + 2i\beta' \sin \mu) = c \tag{36}$$

где приняты следующие сокращенные обозначения:

$$\left.\begin{aligned} a &= \left(C_{AM} - \frac{1}{2} A_{AM}\right) + \left(C_{BM} - \frac{1}{2} A_{BM}\right) - (\alpha_A + \alpha_B + \alpha_M + \alpha') \\ b &= \left(C_{AM} + \frac{1}{2} A_{AM}\right) + \left(C_{BM} + \frac{1}{2} A_{BM}\right) - (\alpha_A + \alpha_B + \alpha_M + \alpha') \\ c &= \frac{3}{4} (A_{AM} - A_{BM})^2 \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Из (35) вытекает, что для обеспечения вещественности W следует считать в (28):

$$\lambda' = l\pi, \quad \mu' = m\pi, \tag{38}$$

где l и m — любые целые числа.

Уравнениями (35) и (36) фиксируются значения λ и μ. Эти уравнения могут быть легко решены относительно λ и μ, если предположить:

$$e^{\lambda''} \gg 1, \quad e^{\mu''} \gg 1. \tag{39}$$

В этом случае уравнения (35) и (36) дают два корня λ_1, μ_1 и λ_2, μ_2:

$$\left.\begin{aligned} & 2\beta' (-1)^{lk} \operatorname{ch} \lambda''_k = -(\alpha' + C_{AB} + A_{AB}) + C + \\ & \quad + (-1)^k \sqrt{A_{AB}^2 + A_{AM}^2 + A_{BM}^2 - A_{AB}A_{AM} - A_{AB}A_{BM} - A_{AM}A_{BM}} \\ & 2\beta' (-1)^{mk} \operatorname{ch} \mu''_k = -(\alpha' + C_{AB} - A_{AB}) + C + \\ & \quad + (-1)^k \sqrt{A_{AB}^2 + A_{AM}^2 + A_{BM}^2 - A_{AB}A_{AM} - A_{AB}A_{BM} - A_{AM}A_{BM}} \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

откуда, подставляя (40) в (35):

$$W = W_k = \varepsilon + C + \\ + (-1)^k \sqrt{A_{AB}^2 + A_{AM}^2 + A_{BM}^2 - A_{AB}A_{AM} - A_{AB}A_{BM} - A_{AM}A_{BM}}, \qquad (41)$$

где $k = 1,2$. Мы получаем два локальных уровня W_1 и W_2 (где $W_1 < W_2$). Очевидно, l_k и m_k в (40) следует считать четным или нечетным, в зависимости от того, является ли правая часть в (40) положительной или отрицательной.

Заметим, что условия (38), на основании (35) и согласно (28) и (38), можно переписать так (так как $\beta' > 0$):

$$\left.\begin{aligned} |W_k - (\varepsilon + \alpha' + C_{AB} + A_{AB})| &= 2\beta' \operatorname{ch} \lambda'' \gg 2\beta' \\ |W_k - (\varepsilon + \alpha' + C_{AB} - A_{AB})| &= 2\beta' \operatorname{ch} \mu'' \gg 2\beta' \end{aligned}\right\} \qquad (42)$$

где $k = 1,2$. Мы видим таким образом, что формула (41) для локальных уровней W_1 и W_2 справедлива в предположении, что эти уровни расположены достаточно далеко от энергетических зон (30) и (32), так что расстояние между каждым из этих уровней и серединой каждой из зон (30) и (32) велико по сравнению с полушириной зоны.

Волновые функции Ψ_1 и Ψ_2, соответствующие локальным уровням W_1 и W_2, согласно (25), (27) и (27б), могут быть записаны в следующём виде:

$$\Psi_k = \sum_g \{x_g^k (\Phi_{pnpg} - \Phi_{nppg}) + y_g^k (\Phi_{ppng} - \Phi_{nppg}) + y_g^k (\Phi_{ppng} - \Phi_{pnpg})\}, \qquad (43)$$

где $k = 1,2$ и

$$\left.\begin{aligned} x_g^k &= X_k (-1)^{l_k g} e^{-\lambda_k'' |g|} \\ y_g^k &= Y_k (-1)^{m_k g} e^{-\mu_k'' |g|} \end{aligned}\right\} \qquad (44)$$

Здесь значения λ_k'' и μ_k'' фиксированы уравнениями (40), а X_k и Y_k связаны между собой, согласно (34), (35) и (40), следующим образом:

$$\frac{X_k}{Y_k} = \frac{A_{AB} - \frac{1}{2} A_{AM} - \frac{1}{2} A_{BM}}{\frac{1}{2}(A_{AM} - A_{BM})} + \\ + \frac{(-1)^k \sqrt{A_{AB}^2 + A_{AM}^2 + A_{BM}^2 - A_{AB}A_{AM} - A_{AB}A_{BM} - A_{AM}A_{BM}}}{\frac{1}{2}(A_{AM} - A_{BM})}, \qquad (45)$$

В состояниях (43) представлена как связь атомов A и B между собой, так и связь каждого из них с решеткой. Волновые функции (43), как видим, быстро затухают по мере увеличения $|g|$ и притом тем быстрее, чем больше λ_k'' и μ_k''. Иначе говоря степень локализации электрона решетки на локальном уровне W_k, согласно (42), тем больше, чем сильнее неравенства (42).

Рассмотрим предельный случай: $r_{AB} = \infty$, $r_{AM} = \text{const}$ (фиг. 1). В этом случае, согласно (13), (12а, б, в) и (35):

$$C = C_{AM}, \; A_{AB} = A_{BM} = 0, \quad \lambda = \mu. \qquad (46)$$

Подставляя (46) в (41), будем иметь (так как $A_{AM} < 0$):

$$W = \varepsilon + C_{AM} \pm A_{AM}. \qquad (47)$$

Волновая функция для низшего из этих уровней, согласно (43), (45) и (46), принимает вид:

$$\Psi_1 = 2X_1 \sum_g (-1)^{l_1 g} e^{-\lambda_1'' |g|} (\Phi_{ppng} - \Phi_{nppg}). \tag{48}$$

Мы видим, что в рассматриваемом предельном случае связь между решеткой и атомом В исчезает и сохраняется лишь связь между решеткой и атомом А. Мы получаем свободный атом В и атом А, находящийся в состоянии прочной гомеополярной связи с кристаллом. Формулы (47) и (48) в точности совпадают с формулами, полученными нами ранее [3].

Рассмотрим теперь другой предельный случай: $r_{AB} = \text{const}$, $r_{AM} = \infty$. В этом случае:

$$\alpha_M = \alpha', \; C_{AM} = \alpha_A + \alpha', \; C_{BM} = \alpha_B + \alpha', \; A_{AM} = A_{BM} = 0. \tag{49}$$

При этом уравнение (36) принимает вид:

$$4\beta'^2 (-1)^{l+m} \operatorname{sh} \lambda'' \operatorname{sh} \mu'' = 0, \tag{50}$$

а уравнения (34) вырождаются в такие уравнения:

$$\left.\begin{aligned} -X 2\beta' (-1)^l \operatorname{sh} \lambda'' = 0 \\ -Y 2\beta' (-1)^m \operatorname{sh} \mu'' = 0 \end{aligned}\right\}, \tag{51}$$

отсюда мы имеем:

$$\begin{cases} \text{или } \lambda'' = 0, \; \mu'' \neq 0 \text{ и, следовательно, } Y = 0 & (52а) \\ \text{или } \lambda'' \neq 0, \; \mu'' = 0 \text{ и, следовательно, } X = 0 & (52б) \end{cases}$$

и, следовательно, согласно (35), локальные уровни вовсе исчезают: уровень W_1 сливается с энергетической зоной (30), а уровень W_2 — с энергетической зоной (32). Волновая функция (43), соответствующая уровню W_1, в этом предельном случае, согласно (44) и (52а), принимает вид:

$$\Psi_1 = X_1 \sum_g (-1)^{l_1 g} (\Phi_{pnpg} - \Phi_{nppg}), \tag{53}$$

что соответствует связи атомов А и В между собой и отсутствию их связи с решеткой.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

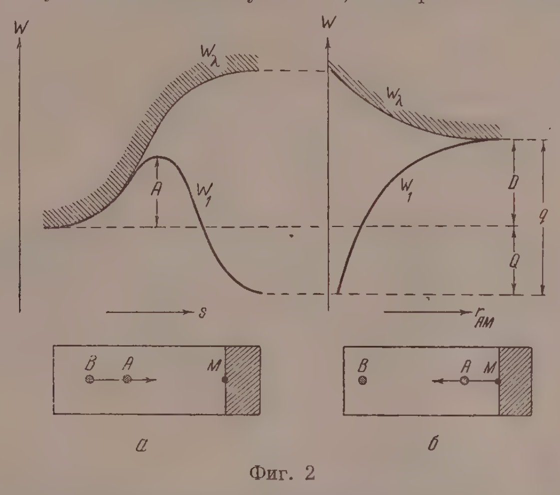
Решение нашей задачи приводит, как мы видели, к состояниям двух типов.

I. Состояния (31) и (33), характеризующиеся вещественными значениями квазиимпульса. Этим состояниям соответствуют энергетические уровни (30) и (32), образующие сплошные полосы (поверхностная зона проводимости). В этих состояниях электрон решетки остается свободным.

II. Состояния с комплексным значением квазиимпульса. К этому типу относятся состояния (43). Этим состояниям соответствуют локальные энергетические уровни (41). В этом случае электрон решетки оказывается локализованным около той точки поверхности, к которой приближается молекула АВ (фиг. 1).

На фиг. 2 схематически изображена энергия системы W как функция параметров r_{AB} и r_{AM} для разных состояний системы. Верхняя заштрихованная область на фиг. 2 относится к состояниям (31); нижняя жирная кривая соответствует состоянию (43) (при $k = 1$). По оси абсцисс на фиг. 2,*а* отложена координата реакции s (r_{AM} возрастает справа налево, а r_{AB} — слева направо). Фиг. 2, *б* относится к случаю $r_{AB} = \infty$, т. е. к случаю бесконечно удаленного атома В. Здесь по оси абсцисс отложено расстояние r_{AM}.

Рассмотрим фиг. 2, *а*. Мы видим, что приближение молекулы AB к кристаллу приводит к возникновению локального уровня W_1, отщепляющегося от поверхностной зоны проводимости W_λ, причем расстояние между этим уровнем и зоной возрастает по мере приближения молекулы AB. Иначе говоря, свободный электрон решетки, припадлежавший (в случае бесконечно удаленной молекулы AB) поверхностной зоне проводи-



Фиг. 2

мости кристалла, под влиянием приближающейся молекулы локализуется на поверхности около той точки, к которой приближается молекула AB, причем степень локализации возрастает по мере приближения молекулы.

Мы видим, что при движении слева направо на фиг. 2, *а* энергия W_λ монотонно возрастает. Это значит, что состояние (31) не приводит к адсорбции. Энергия же W_1 при этом проходит через максимум. Если при этом кривая W_1 в правой части фиг. 2,*а* располагается ниже, чем нижняя граница W_λ - полосы в левой части рисунка (как это и изображено на фиг. 2,*а*), то это значит, что состояние (43) (при $k = 1$) приводит к адсорбции (обычная экзотермическая адсорбция).

Левая часть фиг. 2, *а* соответствует состоянию AB + *e*L, где *e*L — символ свободного электрона в решетке. В этом исходном состоянии мы имеем свободную молекулу AB и свободный электрон в поверхностной зоне проводимости кристалла. Правая ветвь кривой W_1 (нижняя жирная кривая) соответствует состоянию B + A*e*L. В этом конечном состоянии атом B свободен (т. е. связь между атомами A и B разорвана), а атом A связан с поверхностью «прочной» гомеополярной (двухэлектронной) связью, в которой участвуют валентный электрон атома A и электрон решетки [3].

Мы видим, что по мере приближения молекулы AB к кристаллу, т. е. по мере уменьшения расстояния r_{AM} между атомом A и поверхностью, увеличивается расстояние r_{AB} между атомами A и B. Таким образом, по мере упрочнения связи между атомом A и решеткой расслабляется связь между атомами A и B, образующими молекулу. Этот процесс, как это видно из фиг. 2, *а*, связан с преодолением некоторого энергетического барьера. Вершине барьера соответствует состояние AB*e*L, представляющее собой неустойчивое переходное состояние, при котором атом A участвует как в связи с атомом B, так и в связи с решеткой. Связи, осуществляющиеся в этом случае, вполне аналогичны тем, которые имеют место в молекуле H_3.

Обратимся теперь к фиг. 2, *б*, на которой изображена энергия системы как функция r_{AM} при $r_{AB}=\infty$. Кривой W_1 в левой части рисунка соответст-

вует состояние $B + AeL$. При увеличении r_{AM} уровень W_1, как видим, подтягивается к зоне проводимости и сливается с нею при $r_{AM} = \infty$. Иначе говоря, локализованный электрон решетки, осуществляющий связь атома A с решеткой, при увеличении r_{AM}, постепенно делокализуется, связь атома A с решеткой расслабляется, а в пределе, при $r_{AM} = \infty$, эта связь оказывается разорванной, и электрон решетки полностью делокализованным, т. е. возвращенным в семейство свободных электронов. Мы приходим к состоянию $B + A + eL$.

Таким образом, движению слева направо по нижней кривой на фиг. 2 соответствует следующая последовательность реакций:

$$\text{а) } AB + eL \rightarrow B + AeL \quad (\text{фиг. 2, } a) \tag{54а}$$

$$\text{б) } B + AeL \rightarrow B + A + eL \quad (\text{фиг. 2, } б) \tag{54б}$$

На фиг. 2 величины Q и q представляют собой теплоты реакций (54а) и (54б) соответственно; A—есть энергия активации для реакции (54а); D—представляет собой энергию диссоциации для изолированной молекулы AB.

Наша задача о диссоциации молекулы AB при адсорбции на поверхности ионного кристалла вполне аналогична, как мы видим, известной задаче Слэтера [4], который рассматривал три одновалентных атома A,B,C, расположенных на одной прямой, и исследовал реакцию замещения:

$$AB + C \rightarrow B + AC.$$

В нашей задаче роль атома C выполняет кристалл, рассматриваемый как целое. При этом свободный электрон решетки выполняет функцию свободной валентности. Эта свободная валентность, блуждающая по поверхности кристалла, вызывает разрыв валентной связи внутри молекулы AB и насыщается за счет освободившейся валентности атома A, что приводит к адсорбции атома A и в то же время к локализации этой блуждающей валентности.

Поверхность кристалла выступает здесь в роли свободного радикала, и реакция диссоциации при адсорбции может быть записана как обычная реакция с участием свободного радикала:

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{B} + AL,$$

где L — символ решетки, а точка над буквой обозначает свободную валентность.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена задача об адсорбции на ионном кристалле двухатомной молекулы, построенной из атомов, каждый из которых обладает одним валентным электроном. Показано, что при адсорбции происходит локализация свободного электрона решетки на положительном ионе, служащем адсорбционным центром.

2. Показано, что такая локализация свободного электрона приводит к разрыву валентной связи между атомами, образующими молекулу, и в то же время — к образованию валентной связи между одним из этих атомов и решеткой («прочная» гомеополярная связь).

3. Рассмотренный механизм адсорбции, сопровождающейся диссоциацией, требует, как показано, некоторой энергии активации.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
20.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 21, 1317 (1947).
2. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ 25, 1033 (1951).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 26, 1462 (1952).
4. J. C. Slater, Phys. Rev. 38, 1109 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

А. А. БАЛАНДИН, М. Б. НЕЙМАН, О. К. БОГДАНОВА, Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, А. П. ЩЕГЛОВА и Е. И. ПОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ БУТАН-БУТИЛЕНОВЫХ СМЕСЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОУГЛЕРОДА C^{14}

Получение синтетического каучука из непищевого сырья и, в частности, из нефтяных газов путем дегидрогенизации, приобретает все большее практическое значение. Реакция дегидрогенизации бутилена для получения бутадиена на катализаторах, содержащих окись хрома, подробно изучалась в работах Баландина, Богдановой, Щегловой [1, 2]. В этих работах была разработана методика исследования, изучена кинетика реакции, найдено кинетическое уравнение, определены величины относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции и других веществ, применявшихся в качестве разбавителей бутилена.

В работах Пшежецкого, Любарского и сотрудников [3,4] эта реакция исследовалась при низких температурах и степенях превращения, причем результаты работы согласуются с результатами работ [1, 2], приведенных выше. Исследовалась также и реакция дегидрогенизации бутана в бутилен [5, 6]. Для кинетики обеих реакций характерно значительное торможение продуктами реакции, в первом случае (дегидрогенизация бутилена) дивинилом и во втором — бутиленом.

Большой интерес представляет дегидрогенизация смесей бутана и бутилена, которые образуются в результате дегидрирования бутана. Эти смеси в условиях дегидрогенизации бутилена дают возможность получать высокие выходы дивинила [7]. В этой связи интересно выяснить, каково соотношение скоростей дегидрогенизации бутана и бутилена, образуется ли дивинил при дегидрогенизации смесей непосредственно из бутана и ряд других вопросов. Поскольку при дегидрогенизации смесей бутилен является промежуточным продуктом и одновременно компонентом исходной смеси, то разрешить перечисленные выше вопросы не представлялось возможным обычными методами. Нами были применены углеводороды (бутан и бутилен), меченные радиоуглеродом C^{14}, и изотопно-кинетический метод, предложенный Нейманом [8], не применявшийся ранее к исследованию гетерогенных каталитических реакций и давший, как известно, хорошие результаты при исследовании гомогенных реакций [9]. В применении к гетерогенным каталитическим процессам этот метод может иметь известное ограничение. Процессы, протекающие целиком на поверхности, без выделения в газовую фазу продуктов реакции, получающихся в отдельных элементарных стадиях, находятся за пределами чувствительности метода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДИКА РАБОТЫ

При исследовании дегидрогенизации смесей бутан и бутилен брались в отношении 1 : 1, причем один из газов был помечен радиоуглеродом C^{14}. В одной серии опытов радиоуглерод вводился в бутилен, в другой — в бутан, это давало возможность взаимно сопоставить и контролировать результаты.

Газ из градуированного газометра подавался в сатуратор [2], откуда разбавленный водяным паром в отношении 1 : 9 (молярно) поступал в реактор. Продукты реакции проходили холодильник, где конденсировались пары воды, и собирались в газометр над насыщенным раствором поваренной соли. Опыты проводились с 2 *мл* хромового катализатора при температуре 635° и различных скоростях пропускания бутан-бутиленовой смеси, от 1000 до 5000 *л* на 1 *л* катализатора в час, что соответствует изменению времени контакта от 0,7 до 3,2 *сек*. Время контакта определялось как обратная величина объемной скорости пропускания смеси бутана и бутилена (н.т.д.). Активность катализатора в течение работы многократно контролировалась и всегда была одинаковой.

При работе с веществами, содержащими радиоуглерод, рассол в газометрах перед каждым опытом тщательно продувался воздухом во избежание попадания радиоактивности из газов от предыдущих опытов. Для определения радиоактивности исходных веществ и продуктов реакции они подвергались сожжению [10]. Образующийся в результате сожжения углекислый газ поглощался баритовой водой. Осадок промывался и после центрифугирования наносился на алюминиевую фольгу (мишень) [10], а его радиоактивность определялась при помощи торцевого счетчика.

Для исходных веществ определялась радиоактивность бутана, дибромида бутилена, полученного пропусканием смеси газа через бром при 0° (см. ниже), и радиоактивность смеси. Для определения радиоактивности продуктов реакции часть полученного в опыте газа пропускалась через раствор едкого барита, и таким образом получался осадок углекислого бария из углекислоты; затем газ подвергался разгонке на аппарате Подбильняка, причем выделялась фракция C_1—C_3 и фракция C_4, состоявшая из бутана, бутилена и дивинила. Фракция C_1—C_3 разделялась термохроматографическим методом в токе воздуха на колонке с силикагелем марки ШСМ. Выделенные индивидуальные углеводороды сжигались до углекислоты, радиоактивность которой определялась, как указано выше.

Для радиохимического анализа бутана, бутилена и бутадиена фракция углеводородов C_4 подвергалась бромированию по методике, применяемой для определения бутадиена в продуктах СК [11], с некоторыми изменениями. Смесь газов медленно подавалась в небольшую колбочку с бромом, взятым с некоторым избытком (50%). Во время бромирования газа колбочка охлаждалась ледяной водой. Отходящий газ пропускался через промывалку с раствором щелочи для поглощения паров брома и собирался в газометр. Таким образом из фракции выделялся бутан и смесь бромидов бутилена (дибромид) и бутадиена (тетрабромид). Бутан для более полной очистки от непредельных углеводородов перед сожжением подвергался еще дополнительной очистке серной кислотой.

Дибромид бутилена отделялся от тетрабромида дивинила перегонкой при пониженном давлении. Следы брома оставались как в тетрабромиде, так и в дибромиде, придавая продуктам оранжевую окраску. Для очистки от брома и дибромида кристаллический тетрабромид бутадиена перекристаллизовывался из этилового спирта. Получались белые игольчатые кристаллы с т. пл. 116°

Найдено: % C 12,96; H 1,65; Br 85,48
$C_4H_6Br_4$. Вычислено: % C 12,95; H 1,61; Br 85,44

Дибромид подвергался вторичной перегонке; получалась бесцветная или желтоватая жидкость

Найдено: % C 22,11; H 3,83; Br 74,21
$C_4H_8Br_2$. Вычислено % C 22,39; H 3,73; Br 73,88

Таким образом достигалось выделение всех трех углеводородов фракции C_4, причем бутан выделялся в виде газа, а бутилен и бутадиен — в виде бромидов.

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Применявшиеся для опытов неактивные бутан и β-бутилен были получены с завода в баллонах. На заводе они очищались перегонкой на заводских ректификационных колоннах. Дополнительно бутан очищался от непредельных углеводородов промывкой концентрированной серной кислотой. Чистота бутана специально определялась и оказалась равной 99,5%; бутилен очищался аммиачным раствором полухлористой меди и затем повторно разгонялся на колоннах для очистки от легких фракций; чистота бутилена 98,8%.

Бутилен и бутан, меченные радиоуглеродом, синтезировались по схеме [12—15]:

$$BaC^{14}O_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C^{14}O_2 \xrightarrow{LiAlH_4} CH_3OH \xrightarrow{PJ_3} C^{14}H_3J \xrightarrow{Mg} C^{14}H_3MgJ \xrightarrow{C_3H_5Br}$$

$$\rightarrow C^{14}H_3 - CH_2 - CH = CH_2;$$

$$C^{14}H_3 - CH_2 - CH = CH_2 \xrightarrow[H_2]{Ni} C^{14}H_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3.$$

Полученные бутан и бутилен разбавлялись неактивными углеводородами и очищались путем трехкратной перегонки на колонке Подбильняка.

Для проведения опытов были приготовлены две смеси; смесь 1 использовалась в опытах № 16—20 и смесь 2 в опытах № 21—23.

Характеристика смесей:

Смесь 1 — активность бутана 0; активность смеси 102 ± 4 *имп/мин. мг*; активность бутилена 205 ± 4 *имп/мин. мг*. Состав смеси: бутилена 50,5%, бутана 49,5%. Смесь 2 — активность бутилена 0; активность смеси 502 ± 8 *имп/мин. мг*; активность бутана 1034 ± 15 *имп/мин . мг*. Состав смеси бутилена 51,5%; бутана 48,5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. В табл. 1 даны результаты определения удельных активностей в опытах, проведенных при различных временах контактирования. Для удобства сравнения результатов опытов № 17—20 и № 21—23 всюду приводятся относительные величины удельных активностей в процентах.

Таблица 1

Удельная активность продуктов* на 1 *мМ* в процентах к исходной активности

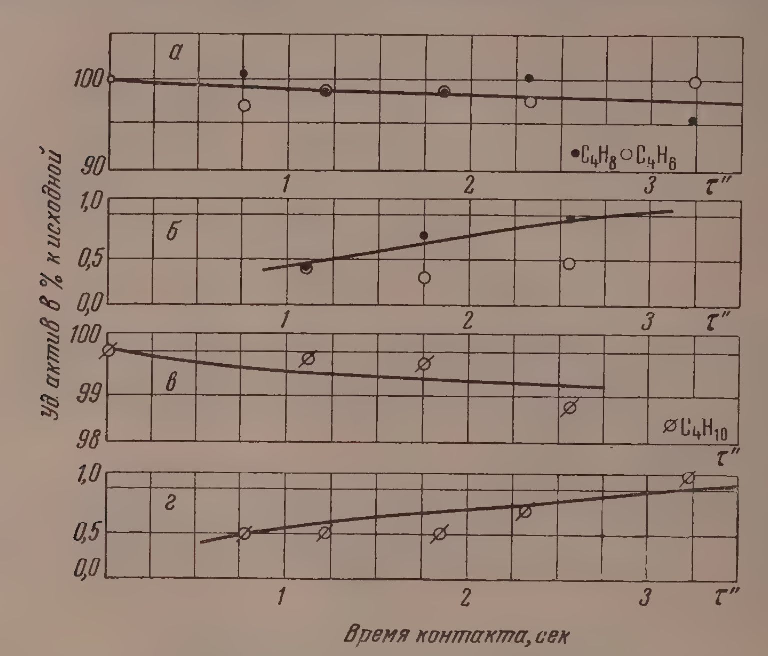
	№ опытов									
	Исход. газ	17	19	18	16	20	Исход. газ	22	23	21
τ в сек	—	0,74	1,20	1,89	2,32	3,22	—	1,11	1,74	2,56
Продукты	Удельная активность в %									
CH_4	—	—	33,5	—	—	32,0	—	5,03	8,5	5,95
C_2H_4	—	—	15,7	—	—	32,0	—	22,2	25,2	23,2
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3	—	—	18,0	—	—	24,7	—	31,1	24,6	26,1
C_4H_6	—	97,0	98,5	98,5	97,0	99,4	—	0,39	0,29	0,48
C_4H_8	100	100,5	98,0	98,0	100,0	95,4	0	0,48	0,77	0,97
C_4H_{10}	0	0,5	0,5	0,5	0,75	1,15	100	99,8	99,7	98,8
CO_2	—	35,0	32,2	33,8	—	33,4	—	0,69	0,46	0,57

* Средняя квадратичная ошибка в опытах № 16—20 для C_4H_8, C_4H_6 и CO_2—1,6%; C_4H_{10}—37%; в опытах № 21—23 для C_4H_8—4,7%; C_4H_6—15%; C_4H_{10} и CO_2—1,3%.

Значительные ошибки получаются только в случае очень малых величин активности.

Удельная активность 1 *мМ* исходного газа (бутилена или бутана) принята за 100%.

На основании данных табл. 1 составлена фиг. 1, где показаны изменения удельной активности бутана, бутилена и дивинила в зависимости от времени контакта. В опытах № 16—20 удельная активность бутилена и



Фиг. 1. Изменение удельной активности в зависимости от времени контакта: *а* — бутилен и дивинил в опытах № 16—20; *б* — бутилен и дивинил в опытах № 21—23; *в* — бутан в опытах № 21—23; *г* — бутан в опытах № 16—20

дивинила практически совпадает (фиг. 1,*а*). Если бы заметно шла реакция образования дивинила непосредственно из бутана, минуя стадию образования и десорбции бутилена, то для смеси бутилен C^{14}— бутан дивинил должен был обладать меньшей удельной активностью, чем бутилен.

В опытах № 21—23, проведенных с большей точностью, где использовалась смесь: бутан C^{14}— бутилен, наоборот, образование дивинила непосредственно из бутана должно было бы увеличивать удельную активность дивинила по отношению к бутилену. На фиг. 1, *б* мы имеем обратную картину. Удельная активность дивинила ниже удельной активности бутилена.

Такое соотношение должно иметь место, если в схеме:

$$\begin{array}{ccc} \overset{\alpha}{C_4H_{10}} & \xrightarrow{w_1} & \overset{\beta}{C_4H_8} \\ & {\scriptstyle w_2}\searrow \quad \overset{\gamma}{} \quad \nearrow{\scriptstyle w_3} & \\ & C_4H_6 & \end{array} \qquad (1)$$

где w_1, w_2 и w_3 — скорости реакции; α, β, γ — удельная активность бутана, бутилена и дивинила, скорость $w_2 \ll w_3$.

Используя изотопно-кинетический метод [8], мы можем написать для скорости образования дивинила (c_1 — концентрация дивинила)

$$\frac{dc_1}{d\tau} = w_2 + w_3,$$

а для скорости накопления активности в дивиниле:

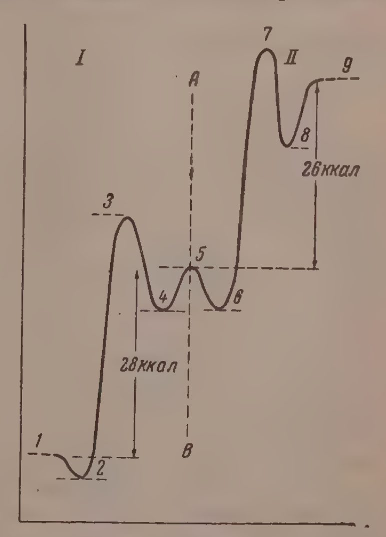
$$\frac{dc_1^*}{d\tau} = w_2^* + w_3^*, \text{ где } w_3^* = \beta w_3, \ w_2^* = \alpha w_2, \ c_1^* = \gamma c_1.$$

Дифференцируя последнее равенство, получим

$$\frac{dc_1^*}{d\tau} = \frac{d\gamma}{d\tau} c_1 + \frac{dc_1}{d\tau} \gamma.$$

Тогда, пренебрегая w_2, $\beta w_3 = \frac{d\gamma}{d\tau} c_1 + \frac{dc_1}{d\tau} \gamma$, откуда $\frac{d\gamma}{d\tau} = \frac{(\beta - \gamma) w_3}{c_1}$.

Если удельная активность дивинила со временем увеличивается $\left(\frac{d\gamma}{d\tau} > 0\right)$, то его удельная активность должна быть меньше удельной активности бутилена ($\beta > \gamma$). Как видно из фиг. 1, *б*, такая картина наблюдалась и в опытах № 21—23. Таким образом, при дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей в вышеуказанных условиях образование дивинила происходит за счет дегидрогенизации бутилена, и непосредственно в дивинилбутан практически не превращается.



Фиг. 2. Схема потенциального профиля процесса последовательной дегидрогенизации бутана в бутилен и дивинил

2. Поскольку бутадиен образуется практически только из бутилена, поступающего на катализатор из газовой фазы, а не из оставшегося на катализаторе бутилена, образовавшегося из бутана и не десорбировавшегося с катализатора, можно сделать некоторые дальнейшие выводы. На фиг. 2 изображен схематически потенциальный профиль процесса. Часть I, фиг. 2, слева от вертикали AB, относится к дегидрогенизации бутана; часть II, справа от AB, — к дегидрогенизации бутилена на активной поверхности катализатора. Здесь *1* — энергетический уровень исходной молекулы бутана; *2* — уровень молекулы бутана, адсорбированной на активной поверхности; *3* — уровень активированного, мультиплетного комплекса при дегидрогенизации бутана в бутилен; *4* — уровень адсорбированной молекулы бутилена; *5* — уровень молекулы бутилена, десорбировавшейся с поверхности катализатора в газ.

Разность уровней *1* — *2* — энергия адсорбции бутана; *1* — *5* (эндометрическая) — теплота реакции дегидрогенизации; *4* — *5* — энергия десорбции бутилена. В части II уровень *5* — энергия бутилена в газе; *6* — уровень адсорбированного бутилена (ввиду того, что уровни бутилена в газе в реакции I и II равны, они обозначены одной цифрой *5*). Уровень *7* — уровень активного мультиплетного комплекса каталитической дегидрогенизации бутилена; *8* — уровень адсорбированного бутадиена и *9* — бутадиена в газе. Подобно предыдущему *5* — *6* есть энергия адсорб-

ции бутилена, 5—9 — теплота дегидрогенизации бутилена и 8—9 — энергия десорбции бутадиена.

Полученный экспериментально результат, указанный выше, означает, что константа скорости десорбции бутилена k_{45} в I части больше, чем константа скорости дегидрогенизации бутилена k_{57} в части II, т. е.

$$k_{45} > k_{57}. \qquad (1)$$

В части II константа скорости адсорбции бутилена k_{56} должна быть больше, чем скорость его десорбции k_{65}. Действительно, константа равновесия адсорбции бутилена K есть

$$K = \frac{[C_4H_8 \cdot S]}{[C_4H_8]\,[S]},$$

где S — атомы поверхности. Как показывает кинетика, в условиях дегидрогенизации поверхность почти целиком заполнена, т. е. $[C_4H_6 \cdot S]$ близко к 1, а $[S]$ близко к 0; поэтому $K > 1$, а так как $K = k_{56},/k_{65}$, то

$$k_{56} > k_{65}. \qquad (2)$$

Однако, очевидно, что уровень адсорбированного бутилена один и тот же в реакциях I и II, и поэтому

$$k_{65} = k_{45}, \qquad (3)$$

сравнивая выражения (1), (2) и (3), получаем, что

$$k_{56} > k_{65} > k_{57}. \qquad (4)$$

Таким образом, константы скоростей адсорбции и десорбции бутилена больше, чем константа скорости его дегидрогенизации, и, следовательно, адсорбционное равновесие должно устанавливаться быстрее, чем протекает реакция дегидрогенизации.

Этот результат имеет принципиальное значение для кинетики дегидрогенизации, подтверждая методом меченых атомов интерпретацию констант кинетических уравнений дегидрогенизации, данную ранее одним из нас [16]. Результат, полученный здесь для окисного катализатора, находится в согласии и с результатом, полученным для металлического катализатора осмия [17]. Таким образом,следует думать, что для всех реакций дегидрогенизации должно быть справедливо указанное соотношение констант скоростей адсорбции и дегидрогенизации в альтернативе, обсужденной ранее [18]. Это не значит, что для других типов реакций нет другого соотношения констант.

Для получения найденного результата было важно изучение именно последовательных реакций, потому что уравнение (3) было существенно необходимо. То, что максимум 456 меньше, чем максимум 678, соответствует фактам в следующем отношении. Высота барьера десорбции Q_{65} должна быть значительно меньше, чем высота барьера Q_{67}, так как Q_{67} должно быть довольно близко к теплоте реакции дегидрогенизации бутилена в бутадиен $Q_{59} = 26$ *ккал/мол*, тогда как энергия десорбции бутилена должна быть значительно меньше, вряд ли превышая 10 *ккал/мол.* Тогда, если константа скорости тем больше, чем ниже энергетический барьер, как раз и получаются найденные на опыте соотношения констант.

3. Из табл. 1 и фиг. 1 видно, что удельная активность меченого компонента смеси уменьшается с увеличением времени контакта (бутилен в опытах № 16—20, бутан в опытах № 21—23) и, наоборот, в немеченом компоненте смеси появляется радиоактивность и она растет с увеличением времени контакта (бутан в опытах № 16—20 и бутилен в опытах № 21—23). Для бутилена это, очевидно, легко объяснить реакцией дегидрогенизации бутана, а для бутана — реакцией гидрогенизации бутилена.

Попытка количественной обработки данных табл. 1 и фиг. 1 дала несколько неожиданный результат. Используя изотопно-кинетический метод для следующей схемы реакции

$$CH_3 - CH_2 - \underset{c_2}{\overset{\beta}{C}H_2} - CH_3 \underset{w_2}{\overset{w_1}{\rightleftarrows}} CH_3 - CH_2 - \underset{c_1}{\overset{\alpha}{C}H} = CH_2 \xrightarrow{w_3}$$

(где α и β — удельные активности бутилена и бутана, c_1 и c_2 их концентрации), нетрудно получить уравнение для нахождения скоростей дегидрогенизации бутана и гидрогенизации бутилена (w_1 и w_2).

Очевидно, что для бутилена изменение концентрации по времени $\frac{dc_1}{d\tau} = w_1 - w_2 - w_3$, а изменение радиоактивности $\frac{dc_1^*}{d\tau} = w_1^* - w_2^* - w_3^*$, где $c_1^* = \alpha c_1$, а $w_1^* = \alpha w_1$ и т. д.

Тогда $\frac{dc^*}{d\tau} = \frac{dc_1}{d\tau}\beta + \frac{d\beta}{d\tau}c_1$ и $w_1 = \frac{d\beta c_1}{d\tau(\beta - \alpha)}$. Аналогично получается

$$w_2 = \frac{d\alpha c_1}{d\tau(\beta - \alpha)}.$$

Для определения скоростей w_1 и w_2 значения α, β, $\frac{d\alpha}{d\tau}$ и $\frac{d\beta}{d\tau}$ определялись графически из фиг. 1. Величины концентраций c_1 и c_2 были рассчитаны из данных процентного состава газа, полученных в специальной серии опытов. Эти данные в пересчете для опытов № 16—23 приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Количество продуктов в миллимолях на 1 л исходного газа
(средняя квадратичная ошибка $\pm 2\%$)

Вещество	№ опытов								Исходный газ
	17	19	18	16	20	22	23	21	
CH_4	0,56	0,76	1,03	1,07	1,17	0,72	0,96	1,10	—
C_2H_4	0,49	0,54	0,58	0,61	0,65	0,54	0,56	0,63	—
C_2H_6	0,77	1,68	2,11	2,35	2,64	1,61	2,06	2,46	—
C_3	0,63	0,85	1,21	1,39	1,66	0,81	1,14	1,48	—
C_4H_6	5,55	6,50	7,25	7,75	9,00	6,28	7,10	8,10	—
C_4H_8	14,7	13,9	13,0	12,9	12,3	14,1	13,0	13,0	22,35
C_4H_{10}	22,1	21,9	21,5	21,2	20,5	21,9	21,6	21,0	22,35
CO_2	2,24	3,02	3,85	4,04	4,56	2,89	3,72	4,33	—

Результаты расчетов скоростей w_1 и w_2 даны в табл. 3.

Таблица 3

Скорости реакций гидрирования бутилена и дегидрирования бутана в миллимолях в 1 *сек* на 1 *л* исходного газа

τ в *сек*	c_1 в *мМ/л*	c_2 в *мМ/л*	Для опытов № 16—20					Для опытов № 21—23				
			$-(\alpha-\beta)$	$\frac{d\alpha}{d\tau}$	$-\frac{d\beta}{d\tau}$	w_1	w_2	$(\alpha-\beta)$	$\frac{d\beta}{d\tau}$	$-\frac{d\alpha}{d\tau}$	w_1	w_2
1,0	14,0	22,0	98,2	0,2	0,3	0,043	0,045	99,2	0,3	0,2	0,042	0,044
1,5	13,2	21,7	97,9	0,2	0,3	0,041	0,045	98,9	0,3	0,2	0,040	0,044
2,0	12,9	21,4	97,5	0,2	0,3	0,040	0,044	98,7	0,3	0,2	0,039	0,043
2,5	12,7	21,2	97,2	0,2	0,3	0,039	0,044	98,4	0,3	0,2	0,039	0,043
3,0	12,4	21,0	97,0	0,2	0,3	0,038	0,043	98,1	0,3	0,2	0,037	0,043

Из табл. 3 видно, во-первых, что для опытов с разными смесями (бутан C^{14}— бутилен и бутилен C^{14}— бутан) величины скоростей w_1 и w_2 хорошо согласуются между собой, и, во-вторых, что скорость дегидрирования бутана практически равна, а не превышает скорости гидрирования бутилена, хотя термодинамическое равновесие в условиях опытов сдвинуто в сторону дегидрогенизации бутана на 90% [6, 7].

Мы считаем, что здесь имеет место следующая реакция:

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \qquad\quad \downarrow \\ C^{14}H_3 - CH_2 - CH = CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 \\ \\ C^{14}H_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \end{array}$$

Это — новая реакция одновременной каталитической гидро- и дегидрогенизации двух молекул; она родственна реакции диспропорционирования водорода (так называемый необратимый катализ Зелинского) в том отношении, что два атома водорода переходят от двух соседних атомов углерода к двум соседним атомам углерода, связанным непредельной связью в другой молекуле, например для циклогексена:

На приведенных выше схемах такие переходы водородных атомов обозначены стрелками. Однако у новой реакции имеется существенное отличие, состоящее в том, что, если отвлечься от изотопного состава, продукты реакции не отличаются от исходных веществ. Поэтому изобарный потенциал исходного вещества и продукта реакции должен быть одинаковым, откуда по термодинамическим соображениям следует, что константа равновесия этой реакции при любой температуре должна равняться единице и, следовательно, термодинамически реакция возможна и для нее как в прямом, так и обратном направлении; предельная глубина превращения должна составлять 50%. В этом отношении новая реакция родственна изотопному

Таблица 4

Общая активность продуктов на 1 л исходного газа в процентах к исходной активности

Продукт	№ опытов									
	исх. C_4H_8	17	19	18	16	20	исх. C_4H_{10}	22	23	21
CH_4	—	—	1,14	—	—	1,68	—	0,16	0,37	0,29
C_2H_4	—	—	0,38	—	—	0,93	—	0,54	0,63	0,66
C_2H_6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_3	—	—	0,69	—	—	1,84	—	1,13	1,26	1,73
C_4H_6	—	24,20	28,80	32,10	33,8	40,10	—	0,01	0,01	0,02
C_4H_8	100	66,30	61,20	57,3	57,9	52,70	—	0,03	0,05	0,06
C_4H_{10}	—	0,05	0,05	0,05	0,07	0,11	100	98,10	96,5	93,2
CO_2	—	3,52	4,36	5,84	—	6,82	—	0,01	0,01	0,01
Баланс	—	—	96,6	—	—	104,2	—	99,98	98,8	96,00

обмену, при котором также происходит переход атомов водорода между двумя молекулами. Наблюдавшаяся в настоящей работе глубина превращения (в отношении этой реакции) еще далека от термодинамического предела. Наличие указанной реакции снимает кажущееся противоречие от-

носительно констант скоростей дегидрогенизации бутана и гидрогенизации бутилена (см. выше). Вряд ли следует упоминать, что наличие рассматриваемой реакции нисколько не затрагивает правильности выводов, полученных в п. 1 и касающихся отношения констант скоростей адсорбции и катализа при дегидрогенизации.

4. Табл. 1 и 2 дают возможность рассчитать суммарную радиоактивность продуктов реакции и подвести баланс радиоактивности в ряде опытов. Поскольку сведение баланса радиоактивности является характеристикой экспериментального материала, целесообразно привести результаты этих расчетов. В табл. 4 даны величины радиоактивности в процентах от исходной активности, обнаруженные в продуктах реакции.

Как видно из табл. 4, баланс активностей сходится удовлетворительно.

ВЫВОДЫ

1. В работе показано, что при дегидрогенизации бутан-бутиленовых смесей на хромовом катализаторе образование дивинила происходит за счет дегидрогенизации бутилена; непосредственно в дивинилбутан практически не превращается.

2. Найдено, что константа скорости десорбции бутилена больше, чем константа скорости его дегидрогенизации, что имеет принципиальное значение для теории дегидрогенизационного катализа.

3. Получены данные в пользу того, что происходит реакция перераспределения водорода между бутаном и бутиленом, состоящая в одновременном гидрировании бутилена и дегидрирования бутана, протекающая наряду с дегидрогенизацией; это новая реакция, родственная диспропорционированию водорода, с одной стороны, и изотопному обмену водорода — с другой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
и
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
2.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 497.
2. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 723.
3. Н. А. Щеглова и С. Я. Пшежецкий, ЖФХ 28, № 7, 1298 (1954).
4. С. Я. Пшежецкий, Г. Д. Любарский, Н. А. Щеглова и С. К. Мериляйнен, ЖФХ 28, 1458 (1954).
5. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин и Л. И. Павлов. ДАН 32, 136 (1941).
6. Г. Д. Любарский, С. К. Мериляйнен и С. Я. Пшежецкий, ЖФХ 28, 1272 (1954).
7. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты в процессах топливной промышленности М., 1949.
8. М. Б. Нейман, ЖФХ 28, 1235 (1954); М. Б. Нейман и А. Ф. Луковников, ЖФХ 29, 1410 (1955).
9. И. Н. Антонова, В. А. Кузьмин, Р. И. Мошкина, А. В. Налбандян, М. Б. Нейман и Г. И. Феликсов, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 789.
10. Радиоактивные изотопы в медицине и биологии, Медгиз, 1955.
11. А. Н. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства дивинила, Госхимиздат, 1950.
12. C. Д. Wagner, L. P. Stebenson, J. W. Otwos, J. Am. Chem. Soc 72, 5786 (1950).
13. Г. И. Феклисов, Диссертация ИХФ АН СССР, 1953.
14. Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 586.
15. С. Т. Иоффе и А. Н. Несмеянов, Справочник по магнийорганическим соединениям, Изд. АН СССР, М.— Л., 1950.
16. А. А. Баландин, ЖФХ 14, 1160 (1940); ДАН 93, 55, 272, 475 (1953).
17. А. А. Баландин, Z. Phys. Chem. 9, 49 (1930).
18. А. А. Баландин и С. Л. Киперман, ЖФХ 31, 139 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

*Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. А. БАЛАНДИН,
К. Г. РУДНЕВА и Т. А. СЛАДКОВА*

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНА ГИДРИРОВАНИЕМ ДИНИТРИЛА АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Гексаметилендиамин является важным компонентом в процессе получения полиамидных смол, из которых приготовляют высококачественное синтетическое волокно. Гексаметилендиамин может быть получен расщеплением диамида пробковой кислоты [1], взаимодействием 1,6-дибромгексана с аммиаком [2], из капролактама [3] или гидрированием 1,4-дицианбутенов [4]. Однако наиболее дешевым и доступным сырьем для получения гексаметилендиамина в настоящее время является динитрил адипиновой кислоты.

Гидрирование динитрила адипиновой кислоты активным водородом с применением металлического натрия [5] и амальгамы алюминия [6], электролитическое восстановление и применение дорогостоящих платино-палладиевых катализаторов [7] — все эти методы по ряду причин не приемлемы для промышленности. Более выгодны способы гидрирования в присутствии никелевых и кобальтовых катализаторов, хотя при этом требуется применять высокое давление.

Сильченко и Кролик [8] гидрировали динитрил адипиновой кислоты в присутствии сплавных Ni — Co — Al- и Ni — Fe — Mg — Al-катализаторов и получили гексаметилендиамин с выходом в 70% от теорет. Арбузов и Пожильцова [9] гидрировали динитрил во вращающемся автоклаве в среде бутилового спирта в присутствии больших количеств скелетного никелевого катализатора (30—50% от веса взятого динитрила). Гидрирование проводилось в течение 3 *ч* при 100°, давлении водорода 60 *атм* и в отсутствие аммиака. Выход диамина составил 83—85%. В патентной литературе для этой реакции рекомендованы катализаторы: кобальтовый [10], никельалюминиевый [11], никельглиноземный [12], скелетный никель, промотированный хромом [13], а также смешанный катализатор [14] Ni — Co-силикагель (1 : 2 : 3).

Зильберман и Скорикова [15] изучали гидрирование динитрила адипиновой кислоты в присутствии скелетного никелевого катализатора в качающемся автоклаве; они нашли, что оптимальными условиями процесса являются: температура — до 140°, давление — выше 75 *атм*, количество катализатора — ~10%, продолжительность — 30 *мин*, весовое отношение аммиака к нитрилу 1,5 : 1. В этих условиях выход гексаметилендиамина составлял 80—85%.

Из приведенных литературных данных видно, что процесс каталитического гидрирования динитрила адипиновой кислоты до сих пор изучался только в статических условиях. В нашей работе исследовался процесс гидрирования этого соединения на скелетном никелевом катализаторе в проточных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки гидрирования. Схема установки дана на фигуре. Установка состоит из следующих основных частей: смесителя (емкостью 1,6 *л*) с механической мешалкой; газового четырехступенчатого компрессора для подачи аммиака в смеситель; реактора ($d = 21$ *мм*; $l = 1150$ *мм*), обогреваемого электропечью; мультипликатора с двумя рабочими цилиндрами (емкостью 90 *мл* каждый) для равномерной подачи в реактор смеси динитрила с аммиаком; приемника продуктов реакции; газового компрессора для сжатия водорода; двух ресиверов; двух гидравлических насосов; баллонов с азотом, водородом и аммиаком.

Методика проведения опыта. Влажный катализатор в форме зерен размером 3—7 *мм* загружался в реактор при непрерывном орошении водой. Поверх слоя катализатора загружалось 25 *мл* битого фарфора. Система промывалась азотом и герметично закрывалась. Из колбы при помощи насоса *1* в смеситель *2* засасывался динитрил, затем компрессором *16*, при работающей мешалке смесителя, туда же подавался аммиак из баллона. Содержание аммиака в смеси определялось титрованием пробы, отобранной в раствор серной кислоты, щелочью в присутствии смешанного индикатора (метилрот и метиленблау) [16].

Под давлением азота смесь передавливалась в один из двух рабочих цилиндров мультипликатора *5*, *6*. Водород и смесь динитрила с аммиаком подавались сверху в реактор *3*. Температура в реакторе измерялась при помощи термопары, вставленной в металлический карман, конец которого находился в середине слоя катализатора. Скорость подачи смеси из рабочего цилиндра мультипликатора в реактор регулировалась изменением хода насоса и вычислялась по скорости истечения масла из среднего цилиндра мультипликатора *8* с учетом отношения квадратов диаметров поршней среднего и рабочего цилиндров мультипликатора. Расход водорода в реакции компенсировался подачей его из ресивера.

Катализатор приготавливался выщелачиванием 40% алюминия из Ni — Al-сплава, содержащего 50% никеля. Выщелачивание проводилось 20%-ным раствором гидроокиси натрия при 100°. Тщательно промытый катализатор хранился под слоем воды. В перерывах между опытами катализатор хранился в реакторе под небольшим давлением водорода (2—3 *атм*). Гидрированию подвергался промышленный динитрил-сырец, предварительно очищенный перегонкой при 25 *мм*, причем отбиралась фракция, кипящая в пределах 1—2°. Продукты реакции выгружались, взвешивались и подвергались фракционированию.

Разделение продуктов реакции. Продукты гидрирования подвергались разгонке в токе азота. Фракция I с т. кип. до 140° содержала гексаметиленимин, т. кип. 138°, а также некоторое количество воды. Фракция II отбиралась при 95—110° (20 *мм*) и представляла собой гексаметилендиамин [т. кип. 200° (760 *мм*); 117° (50 *мм*); 100° (20 *мм*)]. Фракция III отбиралась при 120—130° (20 *мм*) и представляла собой ε-аминокапронитрил [т. кип. 200° (760 *мм*); 120° (20 *мм*)]. Остаток состоял из более высококипящих продуктов реакции (бис-гексаметилентриамин) и непрореагировавшего динитрила. Выход фракций вычислялся по отношению к количеству выгруженных продуктов реакции. Определялись аминные числа фракций.

Влияние длины слоя катализатора. Вначале были проведены опыты со слоем катализатора длиной в 32 *см* (объем 95 *мл*). При оптимальных для этого образца условиях: температуре 80°, давлении водорода 150 *атм* и при 40% аммиака в исходной смеси выход гексаметилендиамина составлял приблизительно 40% от теорет. Уменьшение объемной скорости пропускания динитрила от 0,8 до 0,1 *л/л-ч* не привело к увеличению выхода диамина. Можно было предположить, что постоянство выхода диамина

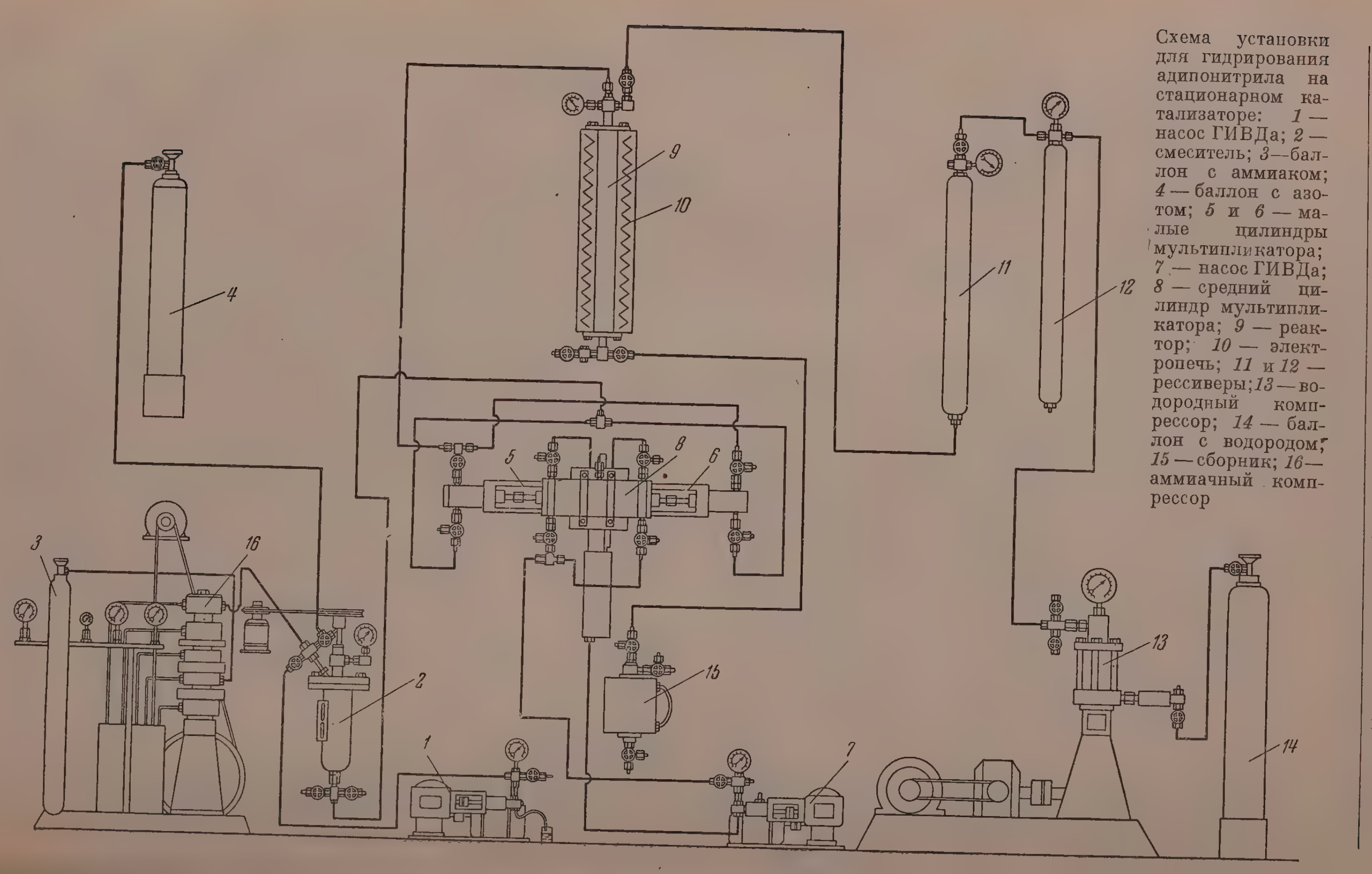


Схема установки для гидрирования адипонитрила на стационарном катализаторе: *1* — насос ГИВДа; *2* — смеситель; *3* — баллон с аммиаком; *4* — баллон с азотом; *5* и *6* — малые цилиндры мультипликатора; *7* — насос ГИВДа; *8* — средний цилиндр мультипликатора; *9* — реактор; *10* — электропечь; *11* и *12* — рессиверы; *13* — водородный компрессор; *14* — баллон с водородом; *15* — сборник; *16* — аммиачный компрессор

при различных давлениях и температурах и значительном изменении объемной скорости обусловлены недостаточным временем контакта динитрила с катализатором. Поэтому последующие опыты были проведены со слоем катализатора длиной 95 *см* (300 *мл*). Из табл. 1 видно, что с удлинением слоя катализатора выход гексаметилендиамина действительно сильно возрос и достиг 70%. Увеличение объемной скорости пропускания динитрила с 91 до 188 *г/л-ч* не сказывается существенным образом на выходе диамина. Это свидетельствует о том, что производительность катализатора в этих условиях еще полностью не исчерпана.

Таблица 1

Влияние объемной скорости

Условия опыта; температура 80°; давление 150 *атм*; содержание аммиака в исходной смеси 55 %

№ опыта	Объемная скорость пропускания динитрила в *г/л-ч*	Состав продукта по фракциям в вес. %	
		II	III
1	95	70,0	10,0
2	91	63,2	7,6
3	188	56,3	2,5
4	137	65,8	2,3

Влияние содержания аммиака в его смеси с динитрилом. Швёглер и Адкинс [17] показали, что образование вторичных аминов можно уменьшить, если гидрирование нитрилов проводить в присутствии большого избытка аммиака; они объясняют это схемой

$$RCN + H_2 \rightarrow RCH{=}NH \xrightarrow{+NH_3} R-\underset{NH_2}{\overset{NH_2}{CH}} \xrightarrow{+H_2} RCH_2NH_2 + NH_3.$$

Мы нашли, что в условиях проточной системы достаточно прибавить к динитрилу 15 вес.% аммиака.

Таблица 2

Влияние содержания аммиака в исходной смеси

Условия опыта: температура 80°; давление 150 *атм*

№ опыта	Содержание аммиака в смеси в вес. %	Объемная скорость пропускания нитрила в *г/л-ч*	Состав продукта по фракциям в вес. %			
			I	II	III	остаток
3	55	188	16,8	59,0	4,0	21,2
5	15	201	16,2	63,4	3,5	16,9
6	10	248	28,7	42,0	1,0	28,3
7	15	224	8,2	62,6	2,2	27,0
8	25	178	13,1	56,4	1,0	29,5

Из табл. 2 видно, что снижение содержания аммиака в исходной смеси от 55 до 15% (опыты № 3, 5, 7 и 8) мало отражается на степени гидрирования динитрила. Выход гексаметилендиамина в этих опытах составил соответственно: 59,0, 63,4, 62,6 и 56,4%. При снижении содержания аммиака в смеси до 10% выход диамина снизился до 42,0%, а выход фракции имина возрос до 28,7% (опыт № 6). В следующем за ним опыте № 7 с 15% аммиака в смеси выход гексаметилендиамина составил 62,6%, т. е. такой же, как и в предшествовавшем ему опыте № 5, что указывает на сохранение катализатором стабильной активности.

Влияние температуры. Из табл. 3 видно, что в опытах при 80° выход гексаметилендиамина достигает 69—79%, при повышении температуры до 100° выход его не увеличился (опыт № 11). При снижении температуры до 60° выход гексаметилендиамина уменьшился до 21,0%, выход продук-

та неполного гидрирования (фракция III) возрос до 41%, а количество непрореагировавшего динитрила составило 33% (опыт № 12). В последующем опыте при 80° (опыт № 13) выход гексаметилендиамина составил 69,2%, т. е. катализатор имел такую же активность, как и до опыта № 12. Следовательно, низкий выход диамина при 60° действительно обусловлен низкой температурой опыта.

Таблица 3

Влияние температуры

Условия опыта; давление 50 *атм*; содержание амиака в смеси 15—25 вес. %

№ опыта	Температура в °С	Объемная скорость пропускания динитрила в *г/л·ч*	Состав продукта по фракциям в вес. %			
			I	II	III	остаток
9	80	202	7,8	76,9	1,0	14,3
10	80	198	7,6	78,9	1,0	12,5
11	100	197	12,3	68,5	1,0	18,2
12	60	178	5,0	21,0	41,0	33,0
13	80	198	12,8	69,2	10,6	7,4

Влияние давления. Как видно из табл. 4, наибольший выход гексаметилендиамина (76,9%) был получен в опыте при 50 *атм*. При повышении давления до 100—150 *атм* (опыты № 14, 16, 7) выход гексаметилендиамина был несколько ниже, а при 200 *атм* выход его резко снизился (опыт № 15). При снижении давления до 20 *атм* выход диамина снизился до 22,5%, повысился выход продукта неполного гидрирования нитриламина (28,3%) и в остатке — большое количество непрореагировавшего динитрила (опыт № 17). Затем были проведены повторные опыты при 150 *атм* (опыт № 8) и при 50 *атм* (опыт № 10). Оказалось, что катализатор сохранил высокую активность и, следовательно, не претерпел необратимых изменений в опыте при 200 *атм*.

Таблица 4

Влияние давления

Условия опыта; температура 80°; содержание аммиака в смеси 15—25%

№ опыта	Объемная скорость пропускания динитрила в *г/л·ч*	Давление в *атм*	Состав продукта по фракциям в вес. %			
			I	II	III	остаток
7	224	150	8,2	62,6	2,2	27,0
14	198	100	8,6	68,6	3,7	19,1
15	177	200	16,2	33,4	1,0	49,4
16	196	100	8,7	68,4	2,7	20,2
9	202	50	7,8	76,9	1,0	14,3
17	178	20	6,6	22,5	28,3	42,6
8	178	150	13,1	56,4	1,0	29,5
10	198	50	7,6	78,9	1,0	12,5
13	198	50	12,8	69,2	10,6	7,4

Стадийный характер процесса гидрирования динитрила адипиновой кислоты. Как было показано в работе Арбузова и Пожильцовой [9], при снижении давления до 0,5—0,7 *атм* получается исключительно продукт неполного гидрирования ε-аминокапронитрил. В наших условиях проточной системы при снижении давления до 20 *атм* выход фракции III возрос до 28,3% (опыт № 17). Большое количество аминонитрила образовалось и в опыте № 12, в котором гидрирование проводилось при

сравнительно низкой температуре 60°. Рост выхода аминонитрила наблюдался также в опытах с недостаточным количеством катализатора, проведенных в статических условиях [15]. Эти факты показывают, что процесс гидрирования динитрила адипиновой кислоты имеет стадийный характер и что первая нитрильная группа гидрируется легче второй. Несмотря на непродолжительность времени контакта гидрируемого вещества с катализатором в условиях проточной системы, до 80% динитрила успевает прогидрироваться в диамин.

О причинах побочных реакций. В условиях проточной системы отношение количества катализатора к количеству динитрила, находящихся в сфере реакции в каждый данный момент времени, значительно больше, чем при гидрировании в жидкой фазе с порошкообразным катализатором. Это обстоятельство и высокая активность скелетного катализатора позволяют резко уменьшить продолжительность гидрирования динитрила и снизить температуру реакции до 80—100°. Оба фактора — невысокая температура и непрерывный отвод продуктов из сферы реакции — уменьшают возможность образования продуктов побочных реакций и способствуют получению высокого выхода гексаметилендиамина. Однако и в этих, весьма мягких условиях, имеют место побочные реакции, основными продуктами которых являются гексаметиленимин и бис-гексаметилентриамин.

Можно предположить [18], что гексаметиленимин получается из промежуточно образующегося альдимина:

$$NH_2-(CH_2)_5-CH=NH \xrightarrow{+H_2} \left.\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right> NH + NH_3,$$

а бис-гексаметилентриамин — взаимодействием альдимина с диамином:

$$NH_2-(CH_2)_5CH=NH + NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_6-NH_2 + NH_3.$$

При повышении температуры и увеличении длительности контакта с катализатором побочные продукты могут образоваться также в процессе дезаминирования образовавшегося гексаметилендиамина:

$$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \nearrow \left.\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\right> NH + NH_3$$
$$NH_2-(CH_2)_6-NH_2 \searrow NH_2(CH_2)_6NH(CH_2)_6NH_2 + NH_3.$$

Образование вторичных аминов—продуктов побочных реакций—связано с природой активной поверхности катализатора. По-видимому, кобальтовый катализатор имеет преимущества в этом отношении перед никелевым, так как при его применении образуется меньше вторичных аминов [19].

Представляет интерес также влияние щелочности среды. Из табл. 5 видно, что при введении в смесь динитрила (481 *г*) с аммиаком (25 вес.%) раствора 0,16 *г* едкого натра в 20 *мл* воды выходы диамина (74,3%) и имина (10,5%) не отличаются от их выходов, полученных в отсутствие воды и щелочи (опыты № 18 и 19). При введении раствора 1 *г* щелочи в 20 *мл* воды в смесь динитрила (425 *г*) с аммиаком (20%) выход имина резко возрос до 39,4%, а выход гексаметилендиамина снизился соответственно до 34,4% (опыт № 20). Последующий опыт без добавки щелочи показал, что

активность катализатора после опыта со щелочью заметно снизилась: выход гексаметилендиамина составил 48,5% (опыт № 21).

Зильберман и Скорикова [15] нашли, что прибавление к смеси динитрила с аммиаком воды (до 11%) или амида адипиновой кислоты (до 5%)

Таблица 5

Влияние прибавления щелочи

Условия опыта; температура 80°; давление 50 *атм*

№ опыта	Объемная скорость пропускания динитрила *в г/л-ч*	Количество щелочи в смеси в вес. %	Состав продукта по фракциям в вес. %			
			I	II	III	остаток
18	174	—	10,0	75,2	2,5	12,3
19	165	0,03	10,5	74,3	2,2	13,0
20	216	0,24	39,4	34,4	10,0	16,2
21	187	—	16,2	48,5	16,3	19,0

не изменяет выхода диамина, но 0,5% адипата аммония снижает выход гексаметилендиамина.

О механической прочности катализатора. Одной из причин постепенного снижения выхода гексаметилендиамина в процессе может явиться уменьшение активности катализатора вследствие механического разрушения его поверхностного слоя. В наших опытах в оптимальных условиях процесса унос частиц никеля был мал, но становился значительным в опытах, проведенных при повышенной температуре (120—150°), повышенном давлении (200 *атм*) и с повышенной концентрацией аммиака в смеси с динитрилом. Разрушение активного слоя катализатора в этих условиях, по-видимому, объясняется большей скоростью химического взаимодействия высокодисперсных частиц его с водородом, аммиаком и аминами.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние различных факторов в процессе гидрирования динитрила адипиновой кислоты в проточной системе под давлением.

2. Показано, что в условиях проточной системы при достаточной длине слоя катализатора динитрил адипиновой кислоты гидрируется с высоким выходом гексаметилендиамина, достигающим 80% от теорет.

3 Высокая активность скелетного никелевого катализатора и большое отношение количества катализатора к количеству гидрируемого динитрила позволяют проводить процесс в мягких условиях: температура 80°, давление водорода 50 *атм*.

4. Снижение температуры до 60° и давления до 20 *атм* приводит к уменьшению выхода диамина и к увеличению выхода продукта неполного гидрирования ε-аминокапронитрила. Повышение температуры и давления благоприятствует побочным реакциям и ускоряет дезактивирование катализатора.

5. При прибавлении 0,24% едкой щелочи к динитрилу резко снижается выход диамина и возрастает выход гексаметиленимина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Солонина, ЖРФХО, 28, 5́76 (1896).
2. Япон. пат. 158357 (1943); С. А. 44, 1132 (1950).
3. Ам. пат. 2181140 (1939); С. 1940, I, 2386.
4. P. Kurtz, Ann. 572, 23 (1951).

5. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 974 (1944).
6. Shuiku Sasaki, Shunnei Ri, Bull. Sci. Fakultat. Terkult, Kyushu Imp Univ. Fukuoka 11, 86 (1944); С. А. 43, 5367 (1949).
7. В. А. Преображенский, А. М. Полякова и С. Р. Рафиков, ЖОХ 12, 518 (1942).
8. Е. И. Сильченко и Л. Г. Кролик, Труды ВНИГИ, вып. 1, Гостоптехиздат, 1948, стр. 133.
9. Б. А. Арбузов и Е. А. Пожильцова, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 65.
10. Ам. пат. 2166152 (1939); С. А. 33, 8211 (1939).
11. Ам. пат. 2208598 (1940); С. 1941, I, 448.
12. Англ. пат. 526496 (1939); С 1941, II, 809.
13. Ам. пат. 2502348 (1950); С. А. 44, 4607 (1950).
14. Герм. пат. 848498 (1952); С. А. 47, 11230 (1953).
15. Е. Н. Зильберман и З. Д. Скорикова, Материалы Всесоюзного совещания по гетерогенному катализу в химической промышленности, 1955, стр. 471.
16. Н. Демьянов и Н. Прянишников, Общие приемы анализа растительных веществ, 1934, стр. 267.
17. E. Schwoegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. 61, 3499 (1939).
18. J. Braun, G. Blessing, F. Zobel, Ber. 56, 1988 (1923).
19. K. Hoshino, K. Noissiki, J. Chim. Soc. Japan 62, 1215 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

Ю. И. ХУРГИН, К. Т. ПОРОШИН и Т. Д. КОЗАРЕНКО

КИНЕТИКА И ХИМИЗМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 2. КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА *

Поликонденсация эфиров α-аминокислот является одним из распространенных методов получения пептидов. На примере этой реакции удается выяснить ряд важных закономерностей процессов поликонденсации. Одновременно изучение поликонденсации эфиров α-аминокислот позволяет приступить к решению важной, с биохимической точки зрения, проблемы выяснения механизма образования (синтеза) пептидной связи. Известно, что синтез пептидов на основе поликонденсации является каталитической реакцией. Синтез пептидов из эфиров α-аминокислот проходит в присутствии ряда протеолитических ферментов [1]. С другой стороны, ранее нами было показано инициирующее действие ряда кислых веществ на скорость поликонденсации эфиров α-аминокислот [2]. Среди кислых инициаторов особый интерес привлекает поликонденсация в присутствии двуокиси углерода [2, 3].

Наиболее очевидными показателями глубины поликонденсации является изменение содержания конечных групп и скорость исчерпания мономера. Ранее была исследована кинетика поликонденсации этиловых эфиров аланина [2] и глицина [3] путем измерения скорости уменьшения содержания конечных аминных групп. С повышением температуры и начальной концентрации двуокиси углерода (ξ_0 изменялось от 0,05 до 0,03) скорость поликондесации увеличивается, хотя при этом форма кинетических кривых не изменяется. В нашей предыдущей работе [4] была изучена кинетика изменения состава продуктов поликонденсации этилового эфира глицина в присутствии постоянного начального количества двуокиси углерода ($\xi_0 = 0,02$, где $\xi_0 = [CO_2]_0/M_0$ — отношение начальных молярных концентраций двуокиси углерода и этилового эфира глицина). Скорость связывания этилового эфира глицина в ходе поликонденсации является реакцией первого порядка с константой скорости $k = 5,85 \cdot 10^{-5}$ *сек*$^{-1}$ [4].

Настоящая работа предпринята с целью изучения влияния начальной концентрации углекислоты ξ_0 и температуры на глубину поликонденсации этилового эфира глицина ($\xi_0 = 0,01$, 0,02, 0,04, 0,08 и 0,16). Основным показателем глубины поликонденсации здесь служила скорость связывания мономера в реакционной среде. Кроме того, было исследовано влияние температуры на скорость поликонденсации ($\xi_0 = 0,04$). Связывание двуокиси углерода эфирами аминокислот, в частности этиловым эфиром глицина, протекает весьма энергично, с большой скоростью и с выделением тепла.

При этом образуются промежуточные соединения типа эфиров N-карбокси-α-аминокислот

$$CO_2 + H_2N \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 \rightarrow HOOC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5.$$

* Сообщение 1, см. [4].

Соединения такого типа были выделены и описаны Френкелем и Качальским [5]. Эти соединения являются нестойкими, и поэтому работа с ними представляет серьезные трудности. Вероятно, истинным мономером в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот являются их N-карбоксиаминокислоты. По мере протекания поликонденсации (если реакция проводится в замкнутом сосуде), наряду с образованием продуктов реакции — эфиров пептидов и дикетопиперазинов, в реакционной массе появляются и побочные продукты — спирт и регенерируется двуокись углерода. Регенерация двуокиси углерода обеспечивает образование эфира N-карбоксиаминокислоты. Поэтому по ходу своего развития поликонденсация эфиров α-аминокислот в присутствии CO_2 напоминает реакции типа аутокаталитических.

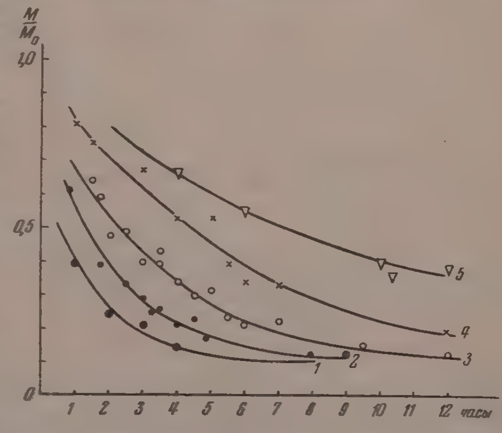
При увеличении начальной концентрации CO_2 до ξ_0 0,16 и выше скорость поликонденсации увеличивается: одновременно снижается средний молекулярный вес полученных линейных продуктов и из вязкой реакционной массы лишь с трудом извлекается мономер. В этом случае в начале реакции образуется промежуточный продукт, природа которого в настоящее время не установлена. Френкель и Качальский [5] предполагали возможность образования промежуточного карбаматного соединения $R'OOC \cdot CHR \cdot NH_2 \cdot H \cdot OOC \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'$. Исследуя взаимодействие эфиров α-аминокислот с ангидридами N-карбокси-α-аминокислот, Бейли [6] выделил подобное термолабильное соединение:

$$R'OOC \cdot CHR \cdot NH_2 \cdot H \cdot OOC \cdot NH \cdot CO \cdot CHR \cdot NH \cdot CHR \cdot COOR'.$$

Так как точная природа промежуточных продуктов в реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот пока не установлена, поэтому и неизвестен механизм первичной реакции, обусловливающей расход мономера. Тем не менее, исследование температурной зависимости кинетики поликонденсации указывает, что первичная реакция мономера связана с образованием промежуточного термолабильного продукта и его устойчивостью.

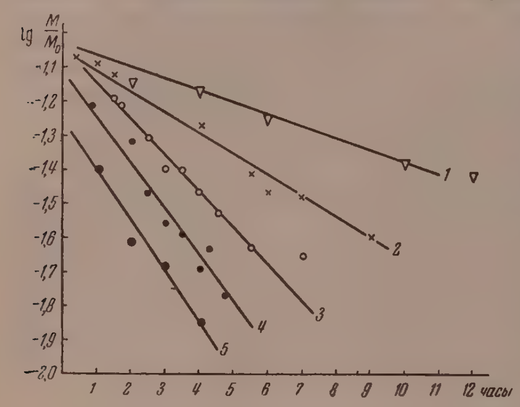
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение количества свободного, не вступившего в реакцию, этилового эфира глицина производилось по методике, описанной ранее [4]. Содержание реакционной ампулы после ее вскрытия переносилось в стакан и тщательно перетиралось с абсолютным серным эфиром, отфильтровывалось и несколько раз промывалось на фильтре до полного удаления этилового эфира глицина. Для предотвращения конденсации экстракт охлаждался и немедленно обрабатывался. Хроматографическая проверка показала, что в свежем эфирном экстракте содержится только этиловый эфир глицина, в то время как он отсутствует в твердом осадке, полученном после обработки серным эфиром. Хроматограммы получались на хрома-



Фиг. 1. Кинетика связывания этилового эфира глицина: *1* — ξ_0 0,16; *2* — ξ_0 0,08; *3* — ξ_0 0,04; *4* — ξ_0 0,02; *5* — ξ_0 0,01.

тографической бумаге № 2 Ленинградской бумажной фабрики № 2 в системе бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5). Эфиры глицина и его пептидов обнаруживались методом хлорирования и окрашивались в растворе *о*-толидина и KJ[7]. Из эфирного экстракта после отгонки серного эфира и этилового спирта в вакууме отгонялся этиловый эфир глицина, количество которого измерялось весовым методом. На фиг. 1 приведены экспериментальные данные, полученные при проведении опытов при разных начальных концентрациях двуокиси углерода: $\xi_0 = 0{,}01$, 0,02, 0,04, 0,08 и 0,16. Рассмотрение экспериментальных данных показало, что первичная реакция связывания этилового эфира глицина при каждой данной начальной концентрации двуокиси углерода



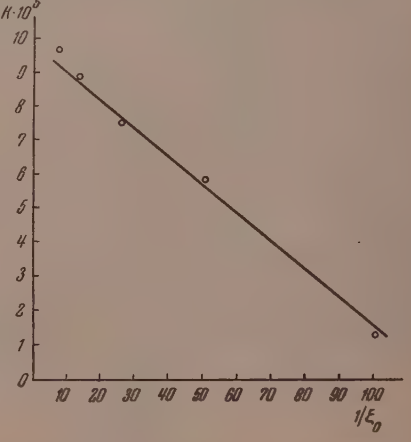
Фиг. 2. Кинетика связывания этилового эфира глицина: *1* — ξ_0 0,01; *2* — ξ_0 0,02; *3* — ξ_0 0,04; *4* — ξ_0 0,08; *5* — ξ_0 0,16

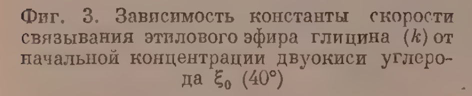
является реакцией первого порядка, так как в полулогарифмическом масштабе (фиг. 2) кинетическая зависимость связывания мономера изображается прямыми. Таким образом, найденный ранее при $\xi_0 = 0{,}02$ первый порядок реакции [4] сохраняется и для других величин ξ_0. На основании полученных данных были рассчитаны величины констант скорости связывания этилового эфира глицина в присутствии разных начальных количеств CO_2 (табл. 1).

Полученные количественные данные позволяют установить характер зависимости констант скорости связывания этилового эфира глицина (при 40°) в зависимости от начальной концентрации двуокиси углерода. Эта зависимость может быть описана выражением общего вида, $k = \frac{A}{\xi_0} + B$, где A и B — постоянные, зависящие от температуры. Для 40° зависимость имеет следующий вид (фиг. 3):

$$k = 10^{-5}\left(9{,}76 - \frac{0{,}0836}{\xi_0}\right) сек^{-1}.$$

В качестве примера можно привести данные о содержании в реакционной массе свободного мономера после 4 *ч* реакции (табл. 2). Это время выбрано потому, что даже при больших концентрациях двуокиси углерода имеется достаточное количество мономера, что позволяет довольно точно определить его концентрацию. В то же время при малых концентрациях двуокиси углерода за это время образуется уловимое количество продук-





Фиг. 3. Зависимость константы скорости связывания этилового эфира глицина (k) от начальной концентрации двуокиси углерода ξ_0 (40°)

тов конденсации и таким образом можно провести проверку полноты экстракции этилового эфира глицина.

Аналогичные расчеты были проделаны и для других времен реакции и показали также хорошее соответствие с экспериментальными данными.

Таблица 1

Константы скорости связывания этилового эфира глицина k при разных начальных концентрациях двуокиси углерода (ξ_0)

ξ_0	$k \cdot 10^5$ *сек*$^{-1}$ экспериментальные	$k \cdot 10^5$ *сек*$^{-1}$ теоретические
0,01	1,35	1,40
0,02	5,85	5,58
0,04	7,50	7,67
0‘08	8,45	8,42
0,16	9,40	9,23

Таблица 2

Количество свободного мономера (M) в реакционной массе при разных концентрациях двуокиси углерода после 4 *ч* реакции (40°)

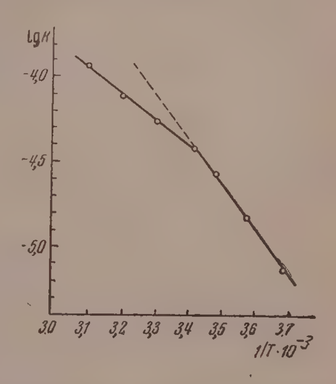
ξ_0	M теоретическое	M экспериментальное
0,01	0,816	0,776
0,02	0,448	0,526
0,04	0,332	0,340
0,06	0,300	0,243
0,08	0,286	0,256
0,16	0,265	0,235

Однако при временах больших, чем 4 *ч*, наблюдались сильно заниженные данные для ξ_0 0,08 и 0,16, ибо при этих временах реакционная масса затвердевала, а в твердой фазе наблюдаются иные кинетические закономерности.

Существенное значение для скорости исчерпания мономера при поликонденсации этилового эфира глицина, по предположению, является устойчивость гипотетического промежуточного соединения. В связи с этим были проведены опыты по измерению констант скорости связывания этилового эфира глицина в зависимости от температуры. Константы скорости рассчитывались по формуле

$$k_T = \frac{1}{\tau_{сек}} \ln \frac{M(\tau)}{M_0},$$

где M (τ) есть количество свободного мономера, оставшегося неизрасходованным ко времени τ с момента начала реакции. Все измерения проводились в термостате с точностью регулирования температуры 0,01°, ξ_0 0,04 и $\tau = 4$ *ч* и $\tau = 2$ *ч*.



Фиг. 4. Зависимость константы скорости k от температуры (ξ_0 0,04)

Полученные результаты изображены на фиг. 3.

Из приведенных данных можно было вычислить энергию активации первичного процесса $\Delta E_1^* = 8{,}00$ *ккал/мол* (20° и выше). Существенной особенностью процесса является уменьшение величины температурного коэффициента константы скорости реакции $\frac{k_{T+10}}{k_T}$ с 2,3 (в пределах от 0 до 20°) до 1,5 (от 20° и выше). Это, вероятно, указывает на начинающийся ~20° распад промежуточного соединения. При этом энергия активации первичного процесса $\Delta E^*_{1,2} =$ 13,8 *ккал/мол* при температурах ниже 20°.

Таким образом, энергия активации выше 20° снижается на величину $\Delta E^*_{1,2} = 5{,}8$ *ккал/мол*.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика связывания этилового эфира глицина в ходе реакции поликонденсации. При разных начальных концентрациях двуокиси углерода найдена зависимость константы скорости реакции (первого порядка) от начальной концентрации двуокиси углерода.

2. Исследована температурная зависимость скорости связывания этилового эфира глицина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Brenner, H. R. Müller, E. Lichtenstein, Helv. 35, 217, 227 (1952); И. Л. Каганова, В. Н. Орехович, ДАН 95, 1259 (1954).
2. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 663.
3. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1112.
4. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, № 8, 974.
5. M. Frenkel, E. Katchalski, J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
6. J. L. Bailey, J. Chem. Soc. 1950, 12, 346.
7. H. Rydon, P. W. Smith, Nature 169, 922 (1952); F. Reindel, W. Hoppe, Ber. 87, 1103 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

Б. А. АРБУЗОВ, Н. И. РИЗПОЛОЖЕНСКИЙ и М. А. ЗВЕРЕВА

ЭФИРЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 7. СМЕШАННЫЕ АНГИДРИДЫ ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ И ДИАЛКИЛФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ, АНГИДРИД ЭТИЛФОСФИНИСТОЙ И ИЗОПРОПОКСИЭТИЛФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТ. ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИЛДИТИОФОСФИНИСТОЙ КИСЛОТЫ

В настоящем сообщении нами приводится материал по синтезу и изучению отдельных свойств смешанных ангидридов этилфосфинистой и диалкилфосфористых кислот.

Смешанные ангидриды этилфосфинистой и диалкилфосфористых кислот получались нами действием диалкилфосфористого натрия на этилдихлорфосфин

$$C_2H_5PCl_2 + 2NaOP(OR)_2 = C_2H_5P[OP(OR)_2]_2 + 2NaCl.$$

или действием диалкилфосфористых кислот на этилдихлорфосфин в присутствии триэтиламина в эфирной среде:

$$C_2H_5PCl_2 + 2HOP(OR)_2 + (C_2H_5)_3N = C_2H_5P[OP(OR)_2]_2 + (C_2H_5)_3N \cdot HCl$$

Смешанные ангидриды представляют собой подвижные бесцветные жидкости с неприятным запахом. На воздухе очень легко окисляются. Вата, смоченная ангидридами, быстро начинает тлеть. Константы полученных соединений представлены в таблице.

Таблица

№ по пор.	$C_2H_5P[OP(OR)_2]_2$, где R	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$C_2H_5P[OP(OC_2H_5)_2]_2$	126—128 (0,5)	1,4768	1,1524	82,82	83,36	48
2	$C_2H_5P[OP(OC_3H_7\text{-}n)_2]_2$	145—147 (1)	1,4662	1,0785	100,3	101,83	40
3	$C_2H_5P[OP(OC_3H_7\text{-}i)_2]_2$	130—132 (1)	1,4622	1,0693	100,4	101,83	51,5
4	$C_2H_5P[OP(OC_4H_9\text{-}i)_2]_2$	165—167 (2)	1,4643	1,0420	118,3	120,3	44,5

Метиловый эфир, как и в случае смешанного ангидрида диэтилфосфинистой кислоты, получить не удалось.

Смешанный ангидрид этилфосфинистой кислоты и изопропилового эфира этилфосфинистой кислоты был получен действием на этилдихлорфосфин натриевой соли кислого изопропилового эфира этилфосфинистой кислоты

$$C_2H_5PCl_2 + 2NaOP\begin{matrix} \diagup OC_3H_7\text{-}i \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} = C_2H_5P\left[-O-P\begin{matrix} \diagup OC_3H_7\text{-}i \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix}\right]_2 + 2NaCl.$$

Ангидрид представляет собой жидкость с неприятным запахом, легко окисляющуюся на воздухе: т. кип. 144—146° (1 мм); n_D^{20} 1,4928; d_4^{20} 1,0778; найдено *MR* 89,81; вычислено *MR* 90,71.

Одной из наиболее интересных реакций смешанных ангидридов диэтилфосфинистой и диалкилфосфористой кислот является образование солей четырехзамещенного фосфония при действии на них галоидных алкилов. Аналогичная реакция идет и в случае смешанного ангидрида этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот, о чем более подробно укажем в следующем сообщении. При действии на него иодистого этила (3 *мол*) был получен иодистый тетраэтилфосфоний.

Дивинский, Кабачник, Сидоренко [1], а также А. Е. Арбузов и Никоноров [2] показали, что эфиры тиофосфористой кислоты при действии галоидных алкилов и галоидных ацилов могут претерпевать превращения, идущие не только по типу перегруппировки А. Е. Арбузова, т. е. с присоединением и отщеплением по атому фосфора, но и с присоединением и отщеплением по атому серы

$$(RS)_3P + R'X \rightarrow (RS)_2P - \overset{R}{\underset{X}{S}} - R_1 \rightarrow (RS)_2PX + R - S - R'.$$

С целью выяснения направления реакции между галоидными алкилами и эфирами алкилдитиофосфинистой кислоты нами был синтезирован этиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты

$$C_2H_5PCl_2 + 2HSC_2H_5 + 2C_5H_5N = C_2H_5P(SC_2H_5)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl.$$

Эфир представляет жидкость с неприятным запахом. В отличие от эфиров этилфосфинистой кислоты на воздухе заметно не окисляется. Константы его следующие: т. кип. 98—100° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5490; d_4^{20} 1,0200; найдено *MR* 56,84; вычислено *MR* 56,52. Эфир легко присоединяет серу, давая диэтиловый эфир этилтритиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 91—93° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5861; d_4^{20} 1,1300; найдено *MR* 63,61; вычислено *MR* 62,74

$$C_2H_5P(SC_2H_5)_2 + S = C_2H_5\underset{\underset{S}{\|}}{P}(SC_2H_5)_2.$$

Как производное трехвалентного фосфора эфир реагирует с CuJ; продукт реакции не кристаллизовался.

Интересные результаты были получены при действии на этиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты галоидных алкилов. При действии бромистого этила был получен триэтилтиофосфин с т. пл. 94—95°. При действии бромистого бензила было получено два продукта: дибензилэтилтиофосфин с т. пл. 127—127,5° и этиловый эфир этилбензилдитиофосфиновой кислоты со следующими константами: т. кип. 136—138° (2 *мм*); n_D^{20} 1,6070; d_4^{20} 1,1272; найдено *MR* 74,67; вычислено *MR* 73,82.

Образование солей четырехзамещенного фосфония при действии на смешанный ангидрид этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот можно объяснить следующей схемой:

$$(C_2H_5O)_2-P-O-\underset{C_2H_5}{P}-O-P(OC_2H_5)_2 + RJ \rightarrow \left[(C_2H_5O)_2P-O-\overset{+}{\underset{C_2H_5\ \ R}{P}}-O-\ddot{P}(OC_2H_5)_2\right]J^- \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_2H_5O)_2\ddot{P}-O-\ddot{P}\begin{matrix}R\\C_2H_5\end{matrix} + \underset{J}{O=P}(OC_2H_5)_2$$

$$(C_2H_5O)_2P-O-P\begin{matrix}R\\C_2H_5\end{matrix} + RJ \rightarrow \left[(C_2H_5O)_2-\ddot{P}-O-\overset{+}{P}\begin{matrix}R\\R\\C_2H_5\end{matrix}\right]J^- \rightarrow \begin{matrix}R\\R\\C_2H_5\end{matrix}P + \underset{J}{O=P}(OC_2H_5)_2$$

$$\begin{matrix}R\\R\\C_2H_5\end{matrix}P + RJ \rightarrow \left[\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}\overset{+}{P}-C_2H_5\right]J^-$$

В случае диэтилового эфира этилдитиофосфинистой кислоты, как было показано на примере действия на него бромистого бензила, реакция идет в двух направлениях; происходит нормальная реакция перегруппировки А. Е. Арбузова

$$C_2H_5P\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5CH_2Br \rightarrow \left[\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \overset{+}{P} + \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} \right] Br^- \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} \underset{\underset{S}{\|}}{P}SC_2H_5 + C_2H_5Br.$$

Наряду с нормальным течением перегруппировки А. Е. Арбузова происходит, очевидно, отщепление этилсульфенилбромида, уловить который не удалось. При этом образуется эфир этилбензилтиофосфинистой кислоты, который при действии бромистого бензила с перегруппировкой А. Е. Арбузова дает дибензилэтилтиофосфин.

$$C_2H_5P\begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} + C_6H_5CH_2Br \longrightarrow \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \overset{+}{P} \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5 \end{matrix} \right] Br^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} P-SC_2H_5 + C_2H_5SBr\ (?)$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} P-SC_2H_5 + C_6H_5CH_2Br \longrightarrow \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \overset{+}{P}-S-C_2H_5 \right] Br^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} P=S + C_2H_5Br$$

Интересно отметить, что образование солей четырехзамещенного фосфония наблюдалось А. Е. Арбузовым в случае эфиров дифенилтиофосфинистой кислоты еще в 1914 г. [3].

Так, при действии иодистого этила на этиловый эфир дифенилфосфинистой кислоты был получен иодистый диэтилдифенилфосфоний, а из изобутилового эфира, при действии иодистого изобутила, иодистый диизобутилдифенилфосфоний.

$$(C_6H_5)=POR + R_1Br \longrightarrow \left[(C_6H_5)_2\underset{R_1}{\overset{+}{P}}-OR \right] Br^- \longrightarrow (C_6H_5)_2=P-R_1 + ROBr\ (?)$$

$$(C_6H_5)_2=P-R_1 + R_1Br \longrightarrow \left[(C_6H_5)_2=P=(R_1)_2 \right] Br^-$$

Образование солей фосфония в этих случаях можно объяснить схемами, аналогичными приведенным выше.

Аналогичной схемой можно объяснить образование солей четырехзамещенного аммония, наблюдавшееся Арбузовым и Ярмухаметовой [4] при действии галоидных алкилов на этиловый эфир бис-(диэтиламидо) фосфористой кислоты.

$$\begin{matrix}(C_2H_5)_2N \\ (C_2H_5)_2N\end{matrix}\!\!>\!POC_2H_5 + RBr \longrightarrow \left[\begin{matrix} & \overset{+}{N}(C_2H_5)_2 - P{<}^{OC_2H_5}_{N(C_2H_5)_2} \\ R & \end{matrix}\right]Br^- \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}(C_2H_5)_2 \\ R\end{matrix}\!\!>\!N + C_2H_5O-\underset{\underset{Br}{|}}{P}-N(C_2H_5)_2$$

$$(C_2H_5)_2NR + RBr \longrightarrow \left[(C_2H_5)_2\overset{+}{N}R_2\right]Br^-$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Синтез смешанных ангидридов этилфосфинистой и диалкилфосфористой кислот и смешанного ангидрида этилфосфинистой и изопропоксиэтилфосфинистой кислот

1. Попытка синтеза смешанного ангидрида этилфосфинистой и диметилфосфористой кислот. В четырехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой и трубкой для ввода углекислоты помещалось 150 *мл* эфира, 16,8 *г* диметилфосфористой кислоты и 15,5 *г* триэтиламина. При охлаждении реакционной колбы (снегом с солью) и энергичном перемешивании было прилито 10 *г* этилдихлорфосфина. После этого давалась еще двухчасовая выдержка при комнатной температуре (с перемешиванием продуктов реакции). Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывался на вакуум-фильтре в атмосфере углекислого газа. Остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме из колбы Арбузова. Во время перегонки, при температуре бани 140°, перегоняемое вещество разложилось со взрывом (до этого отогналось очень небольшое количество вещества, 3—4 *г*).

2. Синтез смешанного ангидрида этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот. а) К эфирному раствору натриевой соли диэтилфосфористой кислоты, полученной из 84,5 *г* диэтилфосфористой кислоты и 15 *г* натрия, было прилито в течение 2 *ч* 40 *г* этилдихлорфосфина (при охлаждении реакционной колбы снегом с солью). Затем давалась двухчасовая выдержка на водяной бане при кипении эфира и перемешивании. Осадок хлористого натрия отделялся центрифугированием. Остаток после отгонки эфира — бесцветная, маслянистая жидкость, с неприятным запахом. Ваккум-перегонка продукта реакции проводилась порциями по 15—20 *г*, так как нами отмечено, что при длительном нагревании вещества происходит его разложение и образуются низкокипящие продукты, состав которых нами пока не установлен. Перегонкой в вакууме был выделен смешанный ангидрид этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот со следующими константами: т. кип. 126—128° (0,5 *мм*); d_4^{20} 1,1524; n_D^{20} 1,4768; найдено *MR* 82,82; вычислено для $C_{10}H_{25}P_3O_6$ *MR* 83,36. Выход смешанного ангидрида 49 *г*, или 48%, от теорет.

Найдено %: P 27,95; 28,11
$C_{10}H_{25}P_3O_6$. Вычислено %: P 27,84

Смешанный ангидрид — бесцветная, маслянистая жидкость с неприятным запахом фосфинов; легко окисляется кислородом воздуха. Вата, смоченная смешанным ангидридом, через 1—2 *мин* начинает дымить и тлеть. Поэтому все операции при синтезе смешанного ангидрида проводились в атмосфере углекислого газа.

б) В трехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой, мешалкой и трубкой для ввода углекислого газа помещалось: 300 *мл* эфира, 31,6 *г* диэтилфосфористой кислоты и 50 *г* триэтиламина.

При охлаждении колбы (снег с солью) было прилито в течение 1 *ч* 15 *г* этилдихлорфосфина. После этого продукты реакции перемешивались еще 2 *ч* (при комнатной температуре). Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывался в вакууме в токе углекислого газа. Эфир отгонялся, остаток после отгонки эфира — бесцветная, маслянистая жидкость с неприятным запахом. Перегонка продукта реакции велась порциями по ≈15 *г*. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова был выделен смешанный ангидрид этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот с т. кип. 128—130° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1531; n_D^{20} 1,4772; выход 19,2 *г*, или 51% от теорет.

Найдено %: P 27,62; 27,75
$C_{10}H_{25}P_3O_6$. Вычислено %: 27,84

3. Синтез смешанного ангидрида этилфосфинистой и дипропилфосфористой кислот. К эфирному раствору натриевой соли дипропилфосфористой кислоты, полученной из 32 *г* дипропилфосфористой кислоты и 4,5 *г* натрия, было прилито (в течение 1 *ч*) в токе углекислого газа 12,7 *г* этилдихлорфосфина. Перемешивание продуктов реакции продолжалось еще 3 *ч* при комнатной температуре. Осадок хлористого натрия отделялся при помощи центрифуги. Эфир отгонялся в вакууме, остаток после отгонки эфира—бесцветная, маслянистая жидкость с неприятным запахом.

Перегонка продукта реакции велась порциями по 15—17 *г*. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова выделен смешанный ангидрид этилфосфинистой и дипропилфосфористой кислот с т. кип. 145—148° (1 *мм*); d_4^{20} 1,0785; n_D^{20} 1,4662; найдено *MR* 100,3; вычислено для $C_{14}H_{33}P_3O_6$ *MR* 101,83. Выход 15,2 *г*, или 40% от теорет.

Найдено %: P 23,81; 23,95
$C_{14}H_{33}P_3O_6$. Вычислено %: P 23,84

Смешанный ангидрид этилфосфинистой и дипропилфосфористой кислот — маслянистая жидкость с неприятным запахом фосфинов, растворим в эфире, бензоле, бензине; легко окисляется на воздухе. Вата, смоченная смешанным ангидридом, через 1—2 *мин* начинает тлеть.

4. Синтез смешанного ангидрида этилфосфинистой и диизопропилфосфористой кислот. К эфирному раствору натриевой соли диизопропилфосфористой кислоты, полученной из 32 *г* диизопропилфосфита, было прилито в токе углекислого газа (в течение 1 *ч*) 12,7 *г* этилдихлорфосфина. Хлористый натрий отделен центрифугированием. Остаток после отгонки эфира — бесцветная, маслянистая жидкость с неприятным запахом фосфинов. Перегонка, так же как и ранее, проводилась порциями по 15—17 *г*. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова выделен смешанный ангидрид этилфосфинистой и диизопропилфосфористой кислот с т. кип. 130—132° (1 *мм*); d_4^{20} 1,0693; n_D^{20} 1,4622; найдено *MR* 100,4; вычислено для $C_{14}H_{33}P_3O_6$ *MR* 101,83

Найдено %: P 23,5; 23,63
$C_{14}H_{33}P_3O_6$. Вычислено %: P 23,84

На воздухе смешанный ангидрид легко окисляется.

5. Синтез смешанного ангидрида этилфосфинистой и диизобутилфосфористой кислот. В четырехгорлую колбу помещалось: 200 *мл* эфира, 23,8 *г* диизобутилфосфита и 10 *г* пиридина. При перемешивании и охлаждении колбы (снег с солью) было прилито (в течение 40 *мин*) 8 *г* этилдихлорфосфина. После этого продукты реакции перемешивались еще 2 *ч* при комнатной температуре. Хлоргидрат пиридина отфильтровывался на вакуум-фильтре в токе углекислого газа. Остаток после отгонки эфира — маслянистая, слегка желтоватая, с неприятным запахом жидкость. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова выделен смешанный ангидрид с т. кип.

165—167° (2 *мм*); d_4^{20} 1,0420; n_D^{20} 1,4643; найдено *MR* 118,3; вычислено *MR* для $C_{18}H_{41}P_3O_6$ 120,3; выход 12 *г*, или 44,5% от теорет.

Найдено %: P 21,12; 21,23
$C_{18}H_{41}P_3O_6$. Вычислено %: P 20,84

Смешанный ангидрид — бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом фосфинов, легко окисляется кислородом воздуха. Вата, смоченная смешанным ангидридом, через 1—2 *мин* начинает тлеть.

6. Синтез смешанного ангидрида этилфосфинистой и изопропоксиэтилфосфинистой кислот. Синтез аналогичен описанному выше. Для синтеза было взято: кислого изопропилового эфира этилфосфинистой кислоты 16 *г*, этилдихлорфосфина 9,3 *г*, триэтиламина 18,5 *г*. Перегонкой продукта реакции в вакууме был выделен смешанный ангидрид с т. кип. 144—146° (1 *мм*); d_4^{20} 1,0778; n_D^{20} 1,4928; найдено *MR* 89,81; вычислено для $C_{12}H_{29}P_3O_4$ *MR* 90,71

Найдено %: P 28,33; 28,20
$C_{12}H_{29}P_3O_4$. Вычислено %: P 28,13

На воздухе смешанный ангидрид легко окисляется; растворим в эфире, бензине, бензоле; обладает неприятным запахом.

7. Действие иодистого этила на смешанный ангидрид этилфосфинистой и диэтилфосфористой кислот. В трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода углекислоты помещалось 6 *г* смешанного ангидрида и 8,5 *г* иодистого этила. При комнатной температуре реакция не идет. При нагревании до 138—140° началась реакция; температура в колбе начала быстро возрастать, несмотря на то, что подогревание колбы было прекращено. Температура в колбе к концу реакции достигла 220°. Содержимое колбы закристаллизовалось. Перекристаллизацией из изопропилового спирта получены иглообразные кристаллы с т. пл. 270—276° с разложением

Найдено %: P 11,62; 11,53; J 46,17; 46,21
$C_8H_{20}PJ$. Вычислено %: P 11,31; J 46,4

Таким образом был получен иодистый тетраэтилофсфоний.

II. Синтез и превращения этилового эфира этилдитиофосфинистой кислоты

1. Синтез этилового эфира этилдитиофосфинистой кислоты. В трехгорлую колбу с обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой помещалось: 45,6 *г* этилмеркаптана, 58 *г* пиридина и 300 *мл* эфира. При охлаждении колбы (снег с солью) и перемешивании было прилито (в течение 1,5 *ч*) 48,1 *г* этилдихлорфосфина. Перемешивание продуктов реакции продолжалось еще 3 *ч* при комнатной температуре. Хлоргидрат пиридина отфильтровывался на вакуум-фильтре. Остаток после отгонки эфира (69 *г*) фракционировался в вакууме из колбы Арбузова; был выделен диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты с т. кип. 98—100° (10 *мм*); d_4^{20} 1,0200; n_D^{20} 1,5490; найдено *MR* 56,84; вычислено для $C_6H_{15}PS_2$ *MR* 56,52; выход эфира 50 *г*, или 74% от теорет.

Найдено %: P 17,1; 17,21; S 35,32; 35,25
$C_6H_{15}PS_2$. Вычислено %: P 17,0; S 35,2

Диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты — бесцветная, подвижная жидкость со специфическим и неприятным запахом; в воде не растворим; растворяется в эфире, бензине, бензоле, спирте. В отличие от кислородных аналогов заметно не окисляется на воздухе.

2. Действие серы на диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром помеща-

лось 6,8 *г* эфира и 1,2 *г* порошкообразной серы. Без нагревания реакция не идет; при нагревании до 100° началась реакция присоединения серы. Несмотря на то, что подогревание колбы было прекращено, температура в колбе быстро повышалась, достигнув к концу реакции 185°. Содержимое колбы окрасилось в темнокоричневый цвет. Вся взятая в реакцию сера присоединилась. Перегонкой в вакууме из колбы Арбузова был выделен диэтиловый эфир этилтритиофосфиновой кислоты; т. кип. 91—93° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1300; n_D^{20} 1,5861; найдено *MR* 63,61; вычислено для $C_6H_{15}PS_3$ *MR* 62,74

Найдено %: P 14,53; 14,40; S 44,68; 44,75
$C_6H_{15}PS_3$. Вычислено %: P 14,49; S 44,8

3. Действие однойодистой меди на диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты. В пробирку с термометром было взято 2 *г* эфира и 2,4 *г* однойодистой меди. Температура поднялась от 20 до 55°, но не вся взятая в реакцию однойодистая медь растворилась, поэтому пришлось нагревать. При нагревании до 160° почти вся взятая в реакцию соль меди растворилась. Образовался желтый очень вязкий сироп, закристаллизовать который не удалось.

4. Действие бромистого бензила на диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром было помещено 5 *г* эфира и 4,7 *г* бромистого бензила. Без нагревания реакция не идет; при нагревании до 140° началась реакция. Температура в колбе начала быстро повышаться, достигнув к концу реакции 180°, хотя внешнее нагревание колбы было прекращено. При охлаждении колбы начали выпадать кристаллы в виде тонких игл. Через 2 дня содержимое колбы было разбавлено петролейным эфиром и отфильтровано. Кристаллы были перекристаллизованы из изопропилового спирта; после перекристаллизации они плавились при 127—127,5°

Найдено %: C 70,25; 70,11; H 7,32; 7,12; P 11,42; 11,55; S 11,62; 11,75
$C_{16}H_{19}PS$. Вычислено %: C 70,02; H 6,94; P 11,32; S 11,68

Таким образом, как подтверждают анализы и температура плавления, был получен дибензилэтилтиофосфин.

Фильтрат после отгонки эфира фракционировался в вакууме из колбы Арбузова. В результате был получен продукт с т. кип. 136—138° (2 *мм*); d_4^{20} 1,1272; n_D^{20} 1,6070; найдено *MR* 74,67; вычислено для $C_{11}H_{15}PS_2$ *MR* 73,82

Найдено %: P 12,68; 12,75; S 26,36; 26,42
$C_{11}H_{15}PS_2$. Вычислено %: P 12,72; S 26,21

Таким образом, вторым продуктом реакции, как это подтверждено анализом, оказался этиловый эфир этилбензилдитиофосфиновой кислоты.

5. Действие бромистого этила на диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты. Реакция проводилась в запаянных стеклянных трубках. В реакцию было взято 11,5 *г* эфира и 7 *г* бромистого этила. Трубка нагревалась в масле при температуре 140—150° в течение 9 *ч*. После охлаждения в трубке выпали иглообразные кристаллы. При вскрытии трубки давления не было. Кристаллы были отфильтрованы на вакуум-фильтре и перекристаллизованы из изопропилового спирта. После перекристаллизации были получены иглоообразные кристаллы с т. пл. 94—95°

Найдено %: P 20,42; 20,36; S 21,1; 21,38
$C_6H_{15}PS$. Вычислено %: P 20,65; S 21,32

Итак, как это подтверждают анализы и температура плавления, кристаллический продукт реакции — триэтилтиофосфин. Состав и строение жидких продуктов реакции установить пока не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Получены смешанные ангидриды этилфосфинистой и диалкилфосфористых кислот.

2. Установлено, что при действии на смешанные ангидриды галоидных алкилов происходит перегруппировка с образованием солей четырехзамещенного фосфония.

3. Получен диэтиловый эфир этилдитиофосфинистой кислоты.

4. Присоединением к диэтиловому эфиру этилдитиофосфинистой кислоты серы получен диэтиловый эфир этилтритиофосфиновой кислоты.

5. Найдено, что при действии бромистого бензила на диэтиловый эфир этилтиофосфинистой кислоты происходит образование дибензилэтилтиофосфина и этилового эфира этилбензилдитиофосфиновой кислоты.

Химический институт
им. акад. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
19.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Дивинский, М. И. Кабачник и В. В. Сидоренко, ДАН 60, 999 (1948).
2. А. Е. Арбузов и К. В. Никоноров, ДАН 62, 75 (1948).
3. А. Е. Арбузов, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1952, стр. 220.
4. Б. А. Арбузов и Д. Х. Ярмухаметова, ДАН 101, № 4, 675 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Е. Ц. ЧУКОВСКАЯ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТАТА РТУТИ С ЭФИРАМИ КСАНТОГЕНОВЫХ КИСЛОТ

Разнообразные органические соединения, содержащие тионную серу типа $(RO)_{n-2}Э^n = S$, где $Э^n$ — n-валентный элемент, не инертны к действию ртутных солей. Как нашел Пищимука [1], при действии сулемы на эфиры тиофосфорных кислот при нагревании имеет место превращение тионных соединений в тиольные по схеме:

$$\begin{matrix}RO \\ (RX)_2\end{matrix}\rangle P = S + 2HgCl_2 \rightarrow \begin{matrix}O \\ (RX)_2\end{matrix}\rangle P - SHgCl \cdot HgCl_2 + RCl \qquad (1)$$

Иначе ведут себя эфиры тионугольной кислоты в реакции с сулемой [2]. Так, при взаимодействии дифенилтиокарбоната с сулемой реакция наступает лишь в присутствии воды и приводит к получению дифенилкарбоната и ртутной соли состава $Hg_3S_2Cl_2$ по схеме:

$$2\,(C_6H_5O)_2C = S + 3HgCl_2 \xrightarrow{2H_2O} 2\,(C_6H_5O)_2C = O + Hg_3S_2Cl_2 + 4HCl \qquad (2)$$

При взаимодействии дифенилтиокарбоната с солями тяжелых металлов и карбоновых кислот реакция идет в том же направлении и в отсутствие воды

$$(C_6H_5O)_2C = S + 2AgOCOCH_3 \rightarrow (C_6H_5O)_2C = O + Ag_2S + (CH_3CO)_2O. \qquad (3)$$

Продуктов изомеризации, аналогичных полученным по реакции Пищимуки, при взаимодействии эфиров тионугольной кислоты с солями тяжелых металлов не найдено. Интересно отметить, что при нагревании эфиры тионугольной кислоты способны изомеризоваться в тиолугольные эфиры [3]:

$$(C_6H_5O)_2C = S \xrightarrow{280^\circ} C_6H_5OC\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown SC_6H_5\end{matrix} \qquad (4)$$

Действие ртутных солей на эфиры ксантогеновых кислот не описано. При нагревании эфиров ксантогеновых кислот типа $(R_3C)_2CHOCS_2R$, не способных претерпевать распад, по Чугаеву, с образованием непредельных углеводородов того же строения, что и радикал алкоксигруппы исходного эфира, наступает изомеризация с образованием эфиров дитиолугольной кислоты [4]

$$(R_3C)_2CHOC\begin{matrix}\diagup S \\ \diagdown SR'\end{matrix} \xrightarrow{300^\circ} O = C\begin{matrix}\diagup SCH\,(CR_3)_2 \\ \diagdown SR'\end{matrix} \qquad (5)$$

По аналогии с вышеописанным можно было ожидать при взаимодействии ртутных солей с алкилксантогенатами реакции по схеме (6) или (7):

$$ROC(=S)SR' + 2HgX_2 \rightarrow O=C(SHgX \cdot HgX_2)(S-R') + RX. \quad (6)$$

$$2ROC(=S)SR' + 3HgX_2 \rightarrow 2ROC(=O)SR' + Hg_3S_2X_2. \quad (7)$$

Проведенное исследование показало, что взаимодействие алкилксантогенатов с уксуснокислой ртутью наступает уже при комнатной температуре по обоим указанным направлениям.

Предварительными опытами было установлено, что для получения устойчивых продуктов необходимо действовать 2 *мол* ртутной соли на 1 *моль* ксантогената; при эквимолекулярных количествах реагентов выделяется белый быстро чернеющий осадок, ближе не исследованный. При взаимодействии ацетата ртути и метилового эфира метилксантогеновой кислоты был получен аморфный, нерастворимый осадок, по составу отвечающий $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$. Из фильтрата при прибавлении хлористого натрия было получено другое нерастворимое соединение, содержащее ртуть, которое из-за трудности очистки ближе не исследовано. В дальнейшем нами было изучено действие ацетата ртути на аллиловые эфиры метил- и н. гексилксантогеновых кислот в среде метилового, этилового и н. пропилового спиртов при комнатной температуре. Аллиловые эфиры были выбраны для исследования в предположении, что продукты реакции будут легче индивидуализироваться в виде их аддуктов с ацетатом ртути, образующихся присоединением по двойной связи аллильного радикала.

Во всех изученных случаях основным направлением реакции явилось образование нерастворимого неплавкого аморфного осадка состава $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$ и хорошо растворимых низкоплавких соединений строения $ROC(=O)SCH_2CH(OR')CH_2HgX$ по схеме

$$2ROCS_2CH_2CH=CH_2 + 5Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{R'OH}$$

$$\rightarrow 2ROC(=O)SCH_2CH(OR')CH_2HgX + Hg_3S_2(OCOCH_3)_2. \quad (8)$$

(I)

где

$$R = CH_3;\ n\text{-}C_6H_{13};\ R' = CH_3,\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7.$$

С значительно меньшими выходами продуктов протекала реакция с изомеризацией по схеме (9), аналогичная реакции Пищимуки

$$R-O-C(=S)SCH_2CH=CH_2 + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[NaCl]{R'OH}$$

$$\rightarrow O = C\begin{cases} SHgCl \\ SCH_2 - \underset{\underset{OR'}{|}}{CH} - \underset{\underset{HgCl,}{|}}{CH_2} \end{cases} \quad (II) \qquad (9)$$

где $R' = CH_3,\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7;\ R = CH_3;\ n\text{-}C_6H_{13}$

Бисхлормеркурпроизводные строения (II) гораздо менее растворимы, чем соединения строения (I). Значительная разница в растворимости трех образующихся в реакции соединений, содержащих ртуть,

$$Hg_3S_2(OCOCH_2)_2,\quad O = C\begin{cases} SHgCl \\ SCH_2CH(OR')CH_2HgCl \end{cases} \quad \text{и} \quad RO\overset{O}{\overset{\|}{C}} - SCH_2-CH(OR')CH_2HgCl$$

позволила посредством их выделения достаточно подробно изучить рассматриваемые превращения.

При проведении реакции между ацетатом ртути и аллиловыми эфирами метилксантогеновой и н. гексилксантогеновой кислот в пропиловом спирте был выделен, кроме соединений, образующихся по схеме (8), один и тот же продукт состава: $C_7H_{12}S_2O_2Hg_2Cl_2$, чем доказывается, что реакция протекала с отщеплением радикала алкоксильной группы по схеме (10)

$$\left.\begin{matrix} CH_3OCS_2C_3H_5 \\ n\text{-}C_6H_{13}OCS_2C_3H_5 \end{matrix}\right\} \xrightarrow[C_3H_7OH,\ NaCl]{Hg(OCOCH_3)_2} O - C\begin{cases} SHgCl \\ SCH_2CH(OC_3H_7)\underset{\underset{HgCl}{|}}{CH_2} \end{cases} \qquad (10)$$

При проведении реакции между ацетатом ртути и аллиловым эфиром н. гексилксантогеновой кислоты в среде этилового и н. пропилового спиртов получены, кроме соединений, образующихся по схеме (8), два разных продукта состава $C_6H_{10}O_2S_2Hg_2Cl_2$ и $C_7H_{12}O_2S_2Hg_2Cl_2$ соответственно, что доказывает участие среды в этих реакциях (схема 11), подобно тому, как это известно для всех изученных случаев присоединения ацетата ртути к олефинам

$$n\text{-}C_6H_{13}OCS_2C_3H_5 + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{NaCl}$$

$$\rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{C_2H_5OH} O - C\begin{cases} SHgCl \\ SCH_2CHCH_2HgCl \\ \quad\quad |\ OC_2H_5 \end{cases} \\ \xrightarrow{C_3H_7OH} \overset{O}{\overset{\|}{C}} - SCH_2\underset{\underset{OC_3H_7}{|}}{CH}CH_2HgCl \\ \quad |\ SHgCl \end{cases} \qquad (11)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аллиловый эфир метилксантогеновой кислоты. 90 *г* (0,61 *мол*) калиевой соли метилксантогеновой кислоты нагревались с 300 *мл* мети-

лового спирта до растворения. По охлаждении реакционной массы до комнатной температуры прибавлено 50 *г* (0,65 *мол*) хлористого аллила при сильном механическом перемешивании, и реакционная масса кипятилась 6 *ч*. После охлаждения содержимое колбы разбавлено водой, выделившееся масло отделено, а водный слой экстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки и отделившееся масло высушены над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток фракционирован в вакууме. После вторичной перегонки получено 56 *г* вещества (63% от теорет.): т. кип. 79° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5620; d_4^{20} 1,1313; найдено *MR* 43,43; вычислено для $C_5H_8S_2O$ *MR* 42,95.

Найдено %: C 40,94; 40,82; H 5,28; 5,08; S 42,93; 42,84
Вычислено %: C 40,54; H 5,40; S 43,24

2. **Аллиловый эфир н. гексилксантогеновой кислоты.** Опыт проведен, как предыдущий. Из 285 *г* (5 *мол*) едкого кали, 650 *мл* (6,3 *мол*) гексилового спирта и 380 *г* (5 *мол*) сероуглерода получено 250 *г* калиевой соли гексилксантогеновой кислоты. Из 165 *г* (0,7 *мол*) сырой соли, при ее обработке 70 *г* (0,9 *мол*) хлористого аллила в растворе 700 *мл* метилового спирта, получено после двукратной перегонки в вакууме 68 *г* аллилового эфира гексилксантогеновой кислоты (41% от теорет.) с т. кип. 120—122° (2 *мм*): n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,0157; найдено *MR* 65,68; вычислено для $C_{10}H_{18}S_2O$ *MR* 65,91.

3. **Метиловый эфир метилксантогеновой кислоты.** Получен с выходом 61% от теорет.; т. кип. 86° (54 *мм*); n_D^{20} 1,5665; d_4^{20} 1,1765; найдено *MR* 33,92; вычислено для $C_3H_6S_2O$ *MR* 34,05. Литературные данные [5]: n_D^{16} 1,5704; d_4^{20} 1,176.

4. **Действие ацетата ртути на аллиловый эфир метилксантогеновой кислоты.** а) В метиловом спирте.

4,5 *г* (0,03 *мол*) аллилового эфира метилксантогеновой кислоты в растворе 50 *мл* метилового спирта добавлялись при комнатной температуре к раствору 28,6 *г* (0,09 *мол*) ацетата ртути в 400 *мл* метилового спирта. Выпал аморфный белый осадок. Осадок отфильтрован, промыт и высушен на воздухе; вес 9 *г* (77% от теорет.). Осадок — белое вещество, не растворимое в обычных органических растворителях; разлагается не плавясь.

Найдено %: C 6,30; 6,42; H 0,93; 0,92
$Hg_3S_2C_4O_4H_6$. Вычислено %: C 6,11; H 0,76

Фильтрат, полученный после отделения аморфного осадка, обрабатывался насыщенным раствором бромистого калия в воде до полноты осаждения. Осадок отфильтрован; его вес 3,7 *г* (17% от теорет.); при нагревании растворим в большом избытке воды, спирта, уксусноэтилового эфира; разлагается не плавясь выше 110°; с едким кали на холоду не дает осадка окиси ртути. Вещество

$$\left(O=C\begin{matrix}\diagup SHgBr \\ \diagdown S-CH_2-\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2HgBr\end{matrix}\right)$$

перекристаллизовано из этилового спирта.

Найдено %: C 8,21; 8,09; H 1,48; 1,49; Br 22,59; 22,44
$C_5H_8S_2O_2Hg_2Br_2$. Вычислено %: C 8,27; H 1,10; Br 22,10

Фильтрат упарен под вакуумом водоструйного насоса до объема 30—40 *мл*. Происходит расслоение. Нижний слой, представляющий со-

бой густое желтое масло, отделен; при непродолжительном стоянии он закристаллизовался; его вес 8 *г* (60,2% от теорет.). После двукратной перекристаллизации из этилового спирта получены блестящие белые кристаллы

$$\begin{array}{l} \quad\quad\;\; O \\ \quad\quad\; / \! / \\ CH_3OC \\ \quad\quad\; \backslash \\ \quad\quad\;\; SCH_2CHCH_2HgBr \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\; OCH_3 \end{array}$$

с т. пл. 59—60°.

Найдено %: C 16,30; 16,18; H 2,59; 2,46; Br 18,06; 18,24
$C_6H_{11}O_3SHgBr$. Вычислено %: C 16,25; H 2,48; Br 18,06

Если фильтрат, получившийся после отделения осадка $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$, обработать не бромистым калием, как выше описано, а хлористым натрием, то выпадает хлорид, который, однако, не удалось получить в чистом виде. Из фильтрата, полученного после его отделения, выделен *о*-метиловый эфир (S-3-хлормеркур-2-метокси)-пропил монотиолугольной кислоты с выходом 65% от теорет. (по методике, описанной выше, для выделения монобромида); белые блестящие кристаллы с т. пл. 65—66° (из этилового спирта)

Найдено %: C 18,33; 18,21; H 2,68; 2,68; Cl 8,80; 9,06
$C_6H_{11}O_3SHgCl$. Вычислено %: C 18,04; H 2,75; Cl 8,79

б) В н. пропиловом спирте. Из 10 *г* (0,067 *мол*) аллилового эфира метилксантогеновой кислоты и 44 *г* (0,134 *мол*) ацетата ртути, растворенного в 1 *л* пропилового спирта, подкисленного уксусной кислотой, получено по вышеописанной методике, после отделения осадка $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$ и прибавления раствора хлористого натрия, 5,2 *г* (11% от теорет.) S-хлормеркур-S-(2-пропокси-3-хлормеркурпропил) дитиолкарбоната

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad SHgCl \\ \quad\quad\quad\; / \\ O = C \\ \quad\quad\quad\; \backslash \\ \quad\quad\quad\quad SCH_2CHCH_2HgCl \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad OC_3H_7 \end{array}$$

Вещество перекристаллизовано из этилового спирта

Найдено %: C 12,20; 12,14; H 1,82; 1,76; Cl 10,18; 10,30
$C_7H_{12}S_2O_2Hg_2Cl_2$. Вычислено %: C 12,65; H 1,80; Cl 10,69

5. Действие ацетата ртути на аллиловый эфир гексилксантогеновой кислоты. а) В этиловом спирте. 4,3 *г* (0,02 *мол*) аллилового эфира н. гексилксантогеновой кислоты прибавлены к 19,0 *г* (0,06 *мол*) ацетата ртути в растворе 300 *мл* этилового спирта, подкисленного уксусной кислотой. После отделения выпавшего осадка $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$ (6,3 *г*, 80% от теорет.) фильтрат обрабатывали насыщенным раствором поваренной соли. Выпавший осадок (1,8 *г*, 14,5% от теорет.) очищен перекристаллизацией из спирта, ему приписывается строение:

$$ClHgS - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - SCH_2CH(OC_2H_5)CH_2HgCl.$$

Найдено %: C 10,75; 10,86; H 1,78; 1,82; Cl 11,14; 10,93
$C_6H_{10}S_2Cl_2O_2Hg_2$. Вычислено %: C 11,00; H 1,53; Cl 10,85

Фильтрат сгущен под вакуумом водоструйного насоса до объема 30—40 *мл*. Происходит расслоение. Нижний слой, представляющий собою густое неокрашенное масло (6,8 *г*, 70,3% от теорет.), отделен и очищен многократным вымораживанием из спирта. При этом вещество выделялось опять в виде масла. Продукт высушен в вакууме; ему приписывается строение:

$$n\text{-}C_6H_{13}OC(=O)-S-CH_2CH(OC_2H_5)CH_2HgCl$$

Найдено %: C 29,62; 29,48; H 4,74; 4,80; Cl 7,38; 7,40
$C_{13}H_{23}SO_3HgCl$. Вычислено %: C 29,81; H 4,76; Cl 7,22

б) В н. пропиловом спирте. Из 18 *г* (0,082 *мол*) аллилового эфира гексилксантогеновой кислоты и 53 *г* (0,16 *мол*) ацетата ртути, растворенного в 1 *л* пропилового спирта, подкисленного уксусной кислотой, получено 7,5 *г* (15% от теорет.) S-хлормеркур-S-(2-пропокси-3-хлормеркурпропил) дитиолкарбоната

$$O=C(SHgCl)(SCH_2CH(OC_3H_7)CH_2HgCl)$$

Вещество перекристаллизовано из этилового спирта.

Найдено %: C 12,72; 12,93; H 2,04; 1,93; Cl 10,78; 10,66
$C_7H_{12}Hg_2Cl_2O_2S_2$. Вычислено %: C 12,65; H 1,80; Cl 10,69

6. Действие ацетата ртути на метиловый эфир метилксантогеновой кислоты. Из 3,6 *г* (0,03 *мол*) метилового эфира метилксантогеновой кислоты и 19,0 *г* (0,06 *мол*) ацетата ртути в растворе 300 *мл* метилового спирта получено 9 *г* аморфного порошка $Hg_3S_2(OCOCH_3)_2$ (выход 76% от теорет.)

Найдено %: C 6,20; 6,37; H 0,96; 1,11
$Hg_3S_2C_4O_4H_6$. Вычислено %: C 6,11; H 0,76

Из фильтрата выделено 1,8 *г* соединения, получающегося при добавлении к фильтрату раствора поваренной соли. Вещество представляет собой белый аморфный порошок, не плавкий и не растворимый в обычных органических растворителях. Очистить его отмыванием не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие ацетата ртути с аллиловыми эфирами метил- и гексилксантогеновой кислоты, и с метиловым эфиром метилксантогеновой кислоты в среде метилового, этилового и пропилового спирта.

2. Показано, что реакция идет в основном в сторону образования

меркурированных производных монотиолугольной кислоты с одновременной заменой тионной серы на кислород по схеме:

$$2ROC(=S)SCH_2CH=CH_2 + 5Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow{R'OH} Hg_3S_2(OCOCH_3)_2 +$$

$$+ ROC(=O)SCH_2CH(OR')CH_2HgX,$$

где

$R = CH_3,\ n\text{-}C_6H_{13};\ R' = CH_3;\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7.$

3. Установлено, что для эфиров ксантогеновых кислот имеет место реакция перехода тионного производного в тиольное, аналогичная описанной Пищимукой для эфиров тиофосфорной кислоты, текущая по схеме:

$$ROC(=S)SCH_2CH=CH_2 + Hg(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[NaCl]{R'OH} O=C(SHgCl)SCH_2CH(OR')CH_2HgCl,$$

где

$R = CH_3;\ n\text{-}C_6H_{13};\ R' = CH_3,\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7.$

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
31.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Пищимука, ЖРФХО, 44, 1406 (1912).
2. Г. А. Гаркуша, ЖОХ 3, 596 (1933).
3. A. Schönberg, L. Varga, Ber. 63, 178 (1930).
4. P. V. Laasko, Suomen Kemistilehte 13 (B), 8 (1940).
5. F. Saloman, J. prakt. chem. (2), 8, 115. (1874).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

Е. Л. ГЕФТЕР и М. И. КАБАЧНИК

β-ХЛОРЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА

В ряде статей одного из нас и Российской было описано получение и некоторые превращения β-хлорэтиловых эфиров алкил- и арилфосфористых [1—4], β-хлорэтилфосфиновой [2] и винилфосфиновой [5] кислот. Считая целесообразным расширить круг известных веществ этого типа, мы синтезировали ряд симметричных и смешанных β-хлорэтиловых эфиров фосфористой, фосфорной и некоторых фосфиновых кислот, большинство из которых ранее не были описаны.

Представители первой группы веществ были получены взаимодействием треххлористого фосфора с этиленхлоргидрином или со смесью его и метилового спирта. Из треххлористого фосфора и этиленхлоргидрина мы получили ди-β, β′-хлорэтилфосфит с выходом 63%

$$PCl_3 + 3ClCH_2CH_2OH \rightarrow HPO(OCH_2CH_2Cl)_2 + ClCH_2CH_2Cl + 2HCl.$$

Синтезировать с хорошим выходом смешанный метил-β-хлорэтилфосфит действием смеси соответствующих спиртов на треххлористый фосфор, очевидно, невозможно, поскольку при этой реакции должны получиться все три возможных диалкилфосфита

$$HPO(OCH_2CH_2Cl)_2,\quad \underset{\substack{\| \\ O}}{HP}\!\!\begin{array}{l} \diagup OCH_2CH_2Cl \\ \diagdown OCH_3 \end{array} \quad \text{и}\ HPO(OCH_3)_2.$$

Действительно, при проведении реакции в пределах от 0 до 20—22° образуются все три диалкилфосфита, причем смешанный эфир получается с выходом 18—19%.

Из производных фосфорной кислоты мы получили с хорошим выходом диэтил-β-хлорэтилфосфат из диэтилхлорфосфата и этиленхлоргидрина в присутствии пиридина:

$$(C_2H_5O)_2POCl + ClCH_2CH_2OH + C_5H_5N \rightarrow (C_2H_5O)_2PO(OCH_2CH_2Cl) + C_5H_5N \cdot HCl.$$

Синтезируя β-хлорэтиловые эфиры алкилфосфиновых кислот, мы исходили из три-β, β′, β′′-хлорэтилфосфита, получив его по методу Кабачника и Российской [1] из треххлористого фосфора и окиси этилена:

$$PCl_3 + 3\underbrace{CH_2 - CH_2}_{O} \rightarrow P(OCH_2CH_2Cl)_3.$$

Арбузовская перегруппировка три-β, β′, β′′-хлорэтилфосфита пока мало изучена. Кабачник и Российская [2] показали, что термическое воздействие на три-β, β′, β′′-хлорэтилфосфит ведет к его изомеризации в ди-β, β′-хлорэтиловый эфир β-хлорэтилфосфиновой кислоты, причем роль галоидного алкила — агента перегруппировки — играет галоидалкильная функция самого фосфористого эфира. Кроме того, Ефимова [6] взаимодействием три-β, β′, β′′-хлорэтилфосфита с дихлорэтаном и тремя алкилбромметиловыми эфирами получила ди-β, β′-хлорэтиловые эфиры β-хлорэтил- и соответствующих алкоксиметилфосфиновых кислот. При реакции три-β,

β′, β′′-хлорэтилфосфита с галоидными алкилами возможны два конкурирующих процесса: упомянутая выше изомеризация и обычное взаимодействие, по А. Е. Арбузову, фосфита с галоидным алкилом:

$$RX + P(OCH_2CH_2Cl)_3 \rightarrow \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \end{matrix} P(OCH_2CH_2Cl)_3 \rightarrow RPO(OCH_2CH_2Cl)_2 + XCH_2CH_2Cl.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagup X$$

Поскольку изомеризация три-β, β′, β′-хлорэтилфосфита наблюдается при 150—160°, протекание той или другой возможной реакции (или обеих одновременно), очевидно, определяется температурой, при которой проводится процесс. Мы исследовали действие йодистых метила и этила и хлористого ацетила на три-β,β′β′′-хлорэтилфосфит при нагревании компонентов в молярных соотношениях 1 : 1 — 1,2. При достижении определенной температуры реакционной смеси наступала кратковременная экзотермическая реакция. Затем смесь нагревалась еще некоторое время, после чего от нее отгонялся дихлор- или хлорйодэтан, а остаток перегонялся в вакууме. Выходы дихлорэтиловых эфиров при этом составляли: для метилфосфиновой кислоты 85%, этилфосфиновой — 75% и ацетилфосфи-

Таблица

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
1	$HPO(OCH_2CH_2Cl)_2$ *	119—120 (3,5—4)	1,4025	1,4708	41,25	41,27	63
2	$HP(=O)(OCH_2CH_2Cl)(OCH_3)$	85—87 (3)	1,3162	1,4417	31,86	31,79	19
3	$(C_2H_5O)_2P(=O)CH_2CH_2Cl$ *	95—97 (1—1,5)	1,1949	1,4279	46,64	46,76	72,5
4	$CH_3PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	124—125 (3)	1,3437	1,4671	45,66	45,89	85
5	$C_2H_5PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	124—125 (2,5)	1,3151	1,4700	49,9	50,5	70,5
6	$CH_3COPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	138—139 (3—4)	1,3729	1,4726	50,77	50,52	52
7	$CH_3P(=O)(OCH_2CH_2Cl)(Cl)$	92—93 (5)	1,3862	1,4658	35,30	35,38	50,5
8	$CH_3P(=O)(OCH_2CH_2C)(OCH_3)$	86—88 (1)	1,2680	1,4448	36,21	36,40	39

* В литературе [7,8] приведены только температуры кипения.

новой — 50%. Во всех случаях, особенно в последнем, оставался неперегоняющийся остаток, который далее не исследовался. Природа подобного рода остатков рассматривается в упомянутой выше статье [2].

Осторожная обработка ди-β,β′-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты пятихлористым фосфором позволила выделить хлорангидрид моно-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты:

$$CH_3PO(OCH_2CH_2Cl)_2 + PCl_5 \rightarrow CH_3P(=O)(OCH_2CH_2Cl)(Cl) + ClCH_2CH_2Cl + POCl_3$$

(наряду с некоторым количеством дихлорангидрида). При действии ме-

тилового спирта на этот монохлорангидрид мы получили смешанный метилово-β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты:

$$CH_3P(O)(OCH_2CH_2Cl)(OCH_3)$$

а при действии на монохлорангидрид воды получился соответствующий кислый эфир:

$$CH_3P(O)(OCH_2CH_2Cl)Cl + H_2O \rightarrow CH_3P(O)(OCH_2CH_2Cl)OH + HCl.$$

Константы полученных веществ и выходы приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди-β, β'-хлорэтилфосфористая кислота. К 121 *г* этиленхлоргидрина прибавлялось в течение 2 *ч* при перемешивании 69 *г* треххлористого фосфора при температуре 15—25° и производилось дополнительное перемешивание 1 *ч*. Перегонкой при 3,5—4 *мм* выделены фракции: I, т. кип. 41—110°; 4,8 *г*, II, т. кип. 110—119°; 9 *г*, III, т. кип. 119—120°, 66 *г* (ди-β,β' хлорэтилфосфит); выход 63%. Константы см. в таблице, вещество № 1.

Найдено %: P 14,82; C 23,16; 23,01; H 4,44; 4,34
$C_4H_9O_3Cl_2P$. Вычислено %: P 14,98; C 23,20; H 4,38

Ди-β, β'-хлорэтилфосфористая кислота — бесцветная прозрачная жидкость с довольно резким неприятным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле, толуоле, не растворимая в воде.

Метил-β-хлорэтилфосфористая кислота. К смеси 16 *г* метилового спирта и 80,5 *г* этиленхлоргидрина добавлялось 68,7 *г* треххлористого фосфора при температуре 19—25°. Время реакции 3 *ч*. Дополнительное перемешивание — 30 *мин*. Перегонкой при 3 *мм* выделено 4 фракции, из которых первая и четвертая представляли собой не вполне чистые диметил- и ди-β, β'-хлорэтилфосфористые кислоты. Вторая фракция, перегнанная еще раз, дала чистую метил-β-хлорэтилфосфористую кислоту, кипящую при 85—87° (3 *мм*); выход 10,1 *г*, 19%. Константы см. в таблице, вещество № 2.

Найдено %: P 19,69; 19,78; C 22,46; H 4,98
$C_3H_8O_3ClP$. Вычислено %: P 19,56; C 22,76; H 5,09

Метил-β-хлорэтилфосфористая кислота — бесцветная прозрачная жидкость со слабым неприятным запахом, растворимая в воде, спирте, эфире, бензоле и толуоле. Опыт был повторен при других молярных соотношениях компонентов: изменения выхода продукта не наблюдалось.

Диэтил-β-хлорэтилфосфат. К смеси 26 *г* этиленхлоргидрина, 26 *г* пиридина и 25 *мл* толуола было прибавлено за 2 *ч* 55 *г* диэтилхлорфосфата при температуре 3—5°. Дополнительное перемешивание — полтора часа. После отфильтровывания солянокислого пиридина и перегонки выделено 50 *г* (72,5%) диэтил-β-хлорэтилфосфата. Константы см. в таблице, вещество № 3.

Найдено %: P 14,05; 14,20
$C_6H_{14}O_4ClP$. Вычислено %: P 14,32

Диэтил-β-хлорэтилфосфат — бесцветная прозрачная жидкость со своеобразным эфирным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле.

Ди-β,β'-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты. Опыт 1. 6 *г* перегнанного три-β,β', β''-хлорэтилфосфита и 3,5 *г* йодистого метила нагревались на водяной бане при периодическом взбалтывании. При 94°

началась экзотермическая реакция и температура достигла 102°. Через 20 *мин* выделение тепла прекратилось. Светло-желтая жидкость нагревалась на кипящей водяной бане еще 20 *мин*, а затем была перегнана в вакууме. Получены фракции: I, т. кип. 30—32° (38—40 *мм*) 3,4 *г* (при повторной перегонке этой фракции получено 3 *г*; 70%) 1,2-хлориодэтана с т. кип. 137°; d_4^{20} 2,1282; n_D^{20} 1,5060; литературные данные: т. кип. 140°; d_4^{15} 2,13363; II, т. кип. 125—128° (4 *мм*) 4,8 *г*. Фракция, перегнанная вторично, дала 4,2 *г* (85%) ди-β,β'-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Константы см. в таблице, вещество № 4.

Найдено %: P 13,70
$C_5H_{11}O_3Cl_2P$. Вычислено %: P 14,03

Диэтил-β-хлорэтилфосфат — бесцветная прозрачная жидкость с неприятным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле и толуоле, не растворимая в воде.

Опыт 2. Реакция была повторена с неперегнанным три-β,β',β''-хлорэтилфосфитом, полученным реакцией PCl_3 с 3 мол окиси этилена. Изменений в течении реакции не наблюдалось. Выделено 4,1 *г* (83%) ди-β,β'-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты с т. кип. 123—124° (3 *мм*); d_4^{20} 1,3434; n_D^{20} 1,4676.

Ди-β,β'-хлорэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты. Смесь 13 *г* неперегнанного три-β,β',β''-хлорэтилфосфита и 9,5 *г* йодистого этила нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 *ч*, а затем на масляной бане при 110° 7 *ч*. Выделение тепла началось при 105° в колбе, причем температура жидкости поднялась до 112°. Продукты реакции были перегнаны в вакууме. Получены фракции: I, т. кип. 38—62° (30 *мм*) 5 *г*; II, т. кип. 124—125° (2,5—3 *мм*); 8 *г* (70,5%) — ди-β,β'-хлорэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты. Константы см. в таблице, вещество № 5.

Найдено %: P 13,2; Cl 30,3
$C_6H_{13}O_3Cl_2P$. Вычислено %: P 13,19; Cl 30,16

Ди-β,β'-хлорэтиловый эфир этилфосфиновой кислоты — бесцветная прозрачная жидкость со слабым неприятным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле и толуоле, не растворимая в воде.

Ди-β,β'-хлорэтиловый эфир ацетилфосфиновой кислоты. К 27 *г* неперегнанного три-β,β',β''-хлорэтилфосфита было добавлено по каплям 9,6 *г* хлористого ацетила, затем жидкость нагревали на водяной бане в течение 4 *ч*. Реакция началась при 75°, и температура смеси поднялась до 87°. При разгонке было выделено 4,7 *г* дихлорэтана с т. кип. 82—83°; n_D^{20} 1,4482 и 13 *г* (52%) ди-β,β'-дихлорэтилового эфира ацетилфосфиновой кислоты с т. кип. 138—139° (3—4 *мм*). Константы см. в таблице, вещество № 6.

Найдено %: P 12,2; Cl 28,22
$C_6H_{11}O_4Cl_2P$. Вычислено %: P 12,45; Cl 28,47

Ди-β,β'-хлорэтиловый эфир ацетилфосфиновой кислоты — бесцветная прозрачная, густоватая жидкость, растворимая в спирте, эфире, бензоле и толуоле.

Хлорангидрид моно-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Синтез этого вещества был аналогичен получению хлорангидрида моно-β-хлорэтилового эфира β-хлорэтилфосфиновой кислоты [9]. К 11 *г* ди-β,β'-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты прибавлено 21 *г* пятихлористого фосфора. Смесь нагревали на масляной бане в вакууме (при 90—100 *мм*) с отгонкой образующихся дихлорэтана и хлорокиси фосфора, а затем хлорангидрида метилфосфиновой кислоты и избытка PCl_5. Остаток был перегнан при 5 *мм*. Получены фракции: I, т. кип. 40—104°; 3,3 *г* и II, т. кип. 103—104°; 7 *г*. Во фракции I вскоре выпали белые кристаллы, сильно дымящие на воздухе, с т. кип. 162—164°. Это вещество представ-

ляло собой дихлорангидрид метилфосфиновой кислоты. Фракция II, перегнанная еще раз при 5 *мм*, дала 4,5 *г* (50,5%) чистого хлорангидрида моно-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты. Константы см. в таблице, вещество № 7.

Найдено %: P 17,37; 17,66; C 20,20; 20,30; H 3,88; 3,81
$C_3H_7O_2Cl_2P$. Вычислено %: P 17,52; C 20,35; H 3,98

Вещество — бесцветная прозрачная жидкость с едким запахом, дымящая на воздухе с образованием хлористого водорода, растворимая в бензоле и толуоле.

Метил-β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты. 3,2 *г* метилового спирта было добавлено к 15,8 *г* хлорангидрида моно-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты при температуре 19—20°. Время реакции 30 *мин*. Дополнительное перемешивание 30 *мин*. После перегонки получено 6 *г* (39%) метил-β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты, перегонявшегося при 86—88° (1 *мм*) (таблица, вещество № 8).

Найдено %: P 18,07; 18,15; C 27,59; H 5,98
$C_4H_{10}O_3ClP$. Вычислено %: P 17,97; C 27,83; H 5,84

Полученное вещество — бесцвѐтная прозрачная жидкость со слабым неприятным запахом, растворимая в спирте, эфире, бензоле и толуоле.

Кислый β-хлорэтиловый эфир метилфосфиновой кислоты. 11 *г* хлорангидрида β-хлорэтилового эфира метилфосфиновой кислоты были по каплям вылиты в воду при перемешивании. После отгонки избытка воды в вакууме осталось 9,8 *г* густой, светло-желтой, непахнущей, некристаллизующейся жидкости. Выход количественный.

Титрование с фенолфталеином.

Найдено: кислотное число 351
$C_3H_8O_3ClP$. Вычислено: кислотное число 353

Вещество растворимо в воде и спирте.

ВЫВОДЫ

1. Исследована арбузовская перегруппировка три-β,β′,β′′-хлорэтилфосфита при действии йодистого метила, йодистого этила и хлористого ацетила.

2. Синтезированы некоторые ранее не описанные β-хлорэтиловые эфиры фосфористой, метил-, этил- и ацетилфосфиновой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР и
Государственный научно-исследовательский
и проектный институт
промышленности пластических масс
МХП СССР

Поступило
21.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР ОХН 1946, 295.
2. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 403.
3. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 631.
4. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН 1948, 95.
5. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 233.
6. А. К. Ефимова, Уч. зап. Казанского гос. ун-та, т. 109, кн. 3, 19 (1949).
7. H. G. Cook, B. C. Saunders, F. E. Smith, J. Chem. Soc. 1949, 635.
8. B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, J. Wilding, J. Chem. Soc. 1948, 699.
9. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 515.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

В. Ф. МИРОНОВ и В. А. ПОНОМАРЕНКО

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ХЛОРИРОВАНИЯ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Начиная с 1945 г., исследованию реакции хлорирования кремнеорганических соединений уделяется все большее и большее внимание. Если не считать одной короткой заметки [1] о возможности хлорирования гексаметилдисилоксана при помощи хлорного железа, можно утверждать, что реакции с хлором и хлористым сульфурилом являются двумя основными методами хлорирования кремнеорганических соединений. Инициаторами этих реакций являются ультрафиолетовый свет, перекиси, хлориды металлов и пр. Хлорирование хлором может проводиться как в жидкой, так и в паровой фазе.

Жидкофазному хлорированию метилсиланхлоридов посвящено несколько работ [2—7], которые дают возможность сделать следующие выводы: 1) легче всего хлорируется хлором в жидкой фазе триметилхлорсилан и труднее всего — метилтрихлорсилан; 2) образующаяся хлорметильная группа хлорируется легче исходной метильной. Это является основной причиной того, что при хлорировании метилтрихлорсилана в этих условиях не удается получить $ClCH_2SiCl_3$; образуется лишь Cl_3CSiCl_3 [7]; 3) при хлорировании метилсиланхлоридов до ди- и трихлоридов главным, решающим фактором направленности действия хлора (вступление второго атома хлора в новую метильную или хлорметильную группы) является наличие у кремния атомов хлора: чем больше их, тем предпочтительнее второй атом хлора станет в хлорметильную группу, чем в метильную.

Жидкофазному хлорированию были подвергнуты и другие кремнеорганические соединения: метилсилоксаны [8, 9], фенилхлорсиланы [10—12] и фенилалкилсиланы [13, 14], винилтрихлорсилан [15] и тетраэтилсилан [16—18]. При хлорировании тетраметилсилана в этих условиях Уитмор и Соммер [19] в 1946 г. получили силиконеопентилхлорид $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ с выходом в 33%.

Несколько позднее Робертс и Дэв [20], использовав условия строго парофазного хлорирования, получили тот же продукт из тетраметилсилана уже с выходом в 74%. Метилсиланхлориды $(CH_3)_n\,SiCl_{(4-n)}$ в обычных условиях не удалось прохлорировать SO_2Cl_2 [21, 22]. Соммер [21] и Мак-Бридж [22] объясняют эти результаты лишь дезактивирующим действием хлорсилильных групп. Однако попытки прохлорировать хлористым сульфурилом тетраметилсилан, где нет хлорсилильной группы, также не увенчались успехом [20]. Причина неудач в хлорировании метилсиланхлоридов и тетраметилсилана объясняется, очевидно, низкой температурой хлорирования, при которой распад перекиси бензоила и связанный с ними процесс хлорирования затруднены. Действительно, подняв температуру реакции при помощи *о*-дихлорбензола, удалось прохлорировать CH_3SiCl_3 до $ClCH_2SiCl_3$, правда, лишь на 2,6% [6]. Триметилхлорсилан и диметилдихлорсилан в среде хлорбензола хлорируются хлористым сульфурилом уже значительно легче [22, 23].

В отличие от метилсиланхлоридов и $(CH_3)_4Si$, как показали Соммер, Уитмор и другие исследователи, этилсиланхлориды [21, 24, 25], $(C_2H_5)_4Si$ [26], пропилтрихлорсилан [27], изопропилтрихлорсилан [28], третично-

бутилтрихлорсилан [29], бензилтрихлорсилан [21], триметилбензилсилан и триметил(дифенилметил)силан [14], α- и β-хлорэтилтрихлорсиланы [25] очень легко без применения каких-либо высококипящих растворителей хлорируются хлористым сульфурилом до монохлоридов. Очевидно, эти факты привели Соммера и Уитмора [21] к выводу, что хлорирование хлористым сульфурилом является значительно более удобным, чем фотохимическое хлорирование хлором, хотя фотохимическое хлорирование этил-, пропил- и других алкилсиланхлоридов фактически не изучалось. К тому же в случае метилсиланхлоридов, несмотря на достаточно обильные экспериментальные данные, не было ясности в том, какие же условия хлорирования хлором являются наиболее благоприятными для получения монохлорпроизводных. Наиболее ярким примером этого являлась трудность получения $ClCH_2SiCl_3$ из CH_3SiCl_3 [6,7].

Таблица 1

Хлорирование метилсиланхлоридов

№ по пор.	Соединение	Выход монохлорида в %: хлорирование в жидкой фазе	хлорирование в условиях Спейера [35]	хлорирование в наших условиях
1	CH_3SiCl_3	0	22	53
2	$(CH_3)_2SiCl_2$	67	42	80
3	$(CH_3)_3SiCl$	62	51	77
4	$(CH_3)_4Si$	33	—	74*
5	$(CH_3)_3SiCH_2Cl$	78	—	88

* Робертс и Дэв (20) производили хлорирование в строго паровой фазе с удалением монохлорпроизводных из зоны реакции.

Задачей нашей работы являлось более детальное изучение реакции фотохимического хлорирования кремнеорганических соединений хлором и SO_2Cl_2, а также систематизация накопившихся к настоящему времени экспериментальных данных по этому вопросу. Отдельные результаты этой работы уже частично опубликованы в ряде сообщений [26, 30—34], где уже были показаны преимущества фотохимического хлорирования с выводом монохлоропроизводных из зоны реакции. В табл. 1—3 проведено сопоставление всех полученных нами данных по этому вопросу с литературными данными.

Это сопоставление позволяет заметить следующее:

1. Хлорирование метилсиланхлоридов и $(CH_3)_4Si$ хлором в условиях, обеспечивающих удаление монохлорпроизводных из зоны реакции, позволяет получать их с выходами более высокими, чем при жидкофазном хлорировании, где указанные условия отсутствуют. Необходимость создания этих условий при хлорировании до монохлорпроизводных логически вытекает из данных по скоростям хлорирования метильной и хлорметильной групп, о которых говорилось выше. Достаточно четко эта мысль проведена уже в патентах Спейера [35]. Однако выход монохлорпроизводных по данным этих патентов, как видно из табл. 1, относительно невысок. В свете изложенного становится понятным, почему при жидкофазном хлорировании $(CH_3)_4Si$ Уитмор и Соммер [19] получили лишь 33% $ClCH_2Si(CH_3)_3$.

Таблица 2

Хлорирование алкилсилан- и дисиланхлоридов

№ по пор.	Соединение	Выход монохлорпроизводных в %: хлорирование SO_2Cl_2	хлорирование Cl_2
1	$CH_3CH_2SiCl_3$	90	72—86
2	$CH_3CH_2SiHCl_2$	—	55
3	$(CH_3CH_2)_2SiCl_2$	40	76
4	$(CH_3CH_2)_3SiCl$	62	81
5	$(CH_3CH_2)_4Si$	50	—
6	$CH_3CH_2CH_2SiCl_3$	90	81
7	$(CH_3)_2CHSiCl_3$	33	92
8	$(CH_3)_2CHCH_2SiCl_3$	—	77
9	$(CH_3)_3CSiCl_3$	40	—
10	$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	7	40
11	$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	40	94
12	$ClCH_2Si(CH_3)_3$	—	88
13	$ClCH_2CH_2SiCl_3$	72	92,5
14	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$	63	88,5

в то время как Робертс и Дэв [20] достигли 74% выхода. Дело не в том, что Робертс и Дэв проводили хлорирование $(CH_3)_4Si$ строго в паровой фазе, чего они так добивались, а в том, что ими использован принцип удаления образовавшегося $ClCH_2Si(CH_3)_3$ из зоны реакции. Из схемы при-

Таблица 3

Соотношение изомеров при хлорировании алкилсиланхлоридов

№ по пор.	Соединение	Хлорирование SO_2Cl_2			Хлорирование Cl_2		
		α	β	γ	α	β	γ
1	$CH_3CH_2SiCl_3$	1	2,5	—	1	1,6—1,8	—
2	$CH_3CH_2SiHCl_2$	—	—	—	1	1,5	—
3	$(CH_3CH_2)_2SiCl_2$	1	1,7	—	1	1,1	—
4	$(CH_3CH_2)_3SiCl$	1	0,8	—	1	0,7	—
5	$(CH_3CH_2)_4Si$	1	0	—	—	—	—
6	$CH_3CH_2CH_2SiCl_3$	1	3,5	3,1	0	1	0,6
7	$(CH_3)_2CHSiCl_3$	1	3,4	—	1	2	—
8	$(CH_3)_2CHCH_2SiCl_3$	—	—	—	1	1,3	5,1
9	$ClCH_2CH_2SiCl_3$	0	1	—			
10	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$	1	1	—	1	0,6	—

бора, на которую они ссылаются [36], видно, что между колбой с исходным $(CH_3)_4Si$ и зоной хлорирования помещалась ректификационная колонка, которая не допускала попадания образовавшегося $ClCH_2Si(CH_3)_3$ в зону хлорирования. Изложенная выше мысль наиболее ярко подтверждается на примере успешного хлорирования метилтрихлорсилана, когда мы получили хлорметилтрихлорсилан с выходом более 50% [26]. Преимущества хлорирования метилсиланхлоридов и $(CH_3)_4Si$ в этих условиях перед хлорированием тех же соединений в жидкой фазе, а тем более хлористым сульфурилом, очевидны.

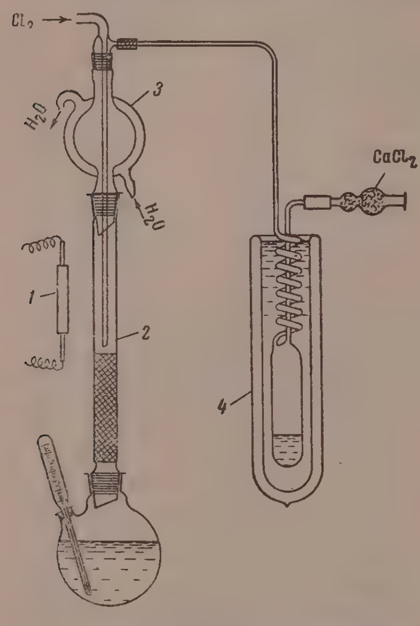
2. В более сложном случае, т. е. при хлорировании этил-, пропил- и изопропилсиланхлоридов, фотохимическое хлорирование хлором с соблюдением принципа удаления, как видно из табл. 2, также даст не худшие результаты, чем хлорирование хлористым сульфурилом, хотя в последнем случае реакцию, по-видимому, удается проводить быстрее.

Несколько следует остановиться и на данных табл. 3, из которой видно, что как при хлорировании хлором, так и при хлорировании SO_2Cl_2, параллельно с уменьшением числа атомов хлора и увеличением числа этильных групп у кремния растет выход α-хлорпроизводных и соответственно падает выход β-хлорпроизводных [30]. Так, если в случае $C_2H_5SiCl_3$ преобладает β-хлорид, то в случае $C_2H_5Si(C_2H_5)_3$, как известно, образуется почти один α-хлорид [26, 30]. Нельзя не заметить также и достаточно ясного различия в соотношении между α- и β-хлорпроизводными при хлорировании хлором и хлористым сульфурилом: относительный выход β-хлорпроизводных в последнем случае постоянно больше, чем при хлорировании тех же соединений хлором. Хлор легче, чем хлористый сульфурил, атакует С—Н-связи метиленовой группы, непосредственно связанной с кремнием [30].

Последний факт и резкое различие в действии хлора и SO_2Cl_2 на метилсиланхлориды имеют, очевидно, общую природу. У метилсиланхлоридов эта общность проявляется в том, что хлор хлорирует непосредственно связанную с кремнием метильную группу также значительно легче, чем хлористый сульфурил, причем скорость хлорирования CH_3-группы как хлором, так и хлористым сульфурилом увеличивается при переходе от CH_3SiCl_3 к $(CH_3)_3SiCl$. Причиной отмеченных особенностей хлорирования алкилсиланхлоридов являются, очевидно, не столько условия хлорирова-

ния (температура, условия активации, среда и т. п.), сколько структурные особенности реагирующих молекул.

Одной из основных особенностей строения алкилсиланхлоридов, объясняющей указанные выше факты, является наличие атомов хлора, связанных с кремнием (хлорсилильная группировка Cl_n Si, где $n = 1$—3). В случае метилсиланхлоридов влияние этой группировки приводит к уменьшению скорости хлорирования непосредственно связанных с кремнием метильных групп и увеличению скорости хлорирования хлорметильных групп с увеличением «n». Наиболее ярко оно проявляется у Cl_3SiCH_3 и Cl_3SiCH_2Cl. По мере замещения в Cl_3SiCH_2Cl атомов хлора метильными радикалами, вступление второго атома хлора определяется «n»; например, если из $CH_3Si(Cl)_2CH_2Cl$ образуется лишь $CH_3Si(Cl_2)CHCl_2$, то из $(CH_3)_2Si(Cl)CH_2Cl$ уже получается и $(ClCH_2)_2Si(Cl)CH_3$, наряду с $(CH_3)_2Si(Cl)CHCl_2$.



1 — кварцевая лампа; *2* — кварцевая трубка с насадкой; *3* — холодильник; *4* — ловушка в дьюаре

В случае этил- и других алкилсиланхлоридов это влияние хлорсилильной группы проявляется также в уменьшении скорости хлорирования, непосредственно связанной с кремнием метиленовой группы, и увеличении количества β-хлопроизводных при накоплении атомов хлора у Si. Наиболее сильно это β-ориентирующее влияние хлорсилильной группы проявляется у $Cl_3SiCH_2CH_3$ и $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ и исчезает в случае $(C_2H_5)_4Si$. Ориентирующее влияние хлорсилильной группы проявляется при хлорировании как хлором, так и хлористым сульфурилом, однако в последнем случае значительно более четко [30].

3. Отмеченные выше закономерности имеют место и при хлорировании α- и β-хлорэтилтрихлорсиланов, хотя ориентирующее влияние $SiCl_3$ группы проявляется в данном случае, по-видимому, более сложно. В случае $Cl_3SiCH(Cl)CH_3$ образуются α, α- и α,β-дихлорэтилтрихлорсиланы в соотношении 1 : 1, в то время как при хлорировании $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ образуется лишь β,β-дихлорэтилтрихлорсилан [25, 32].

4. Близкая аналогия в характере ориентирующего влияния групп $SiCl_3$ и CF_3, проявляющаяся особенно отчетливо при хлорировании $Cl_3SiCH_2CH_3$ и $F_3CCH_2CH_3$ [37], давала основания полагать, что и при хлорировании $Cl_3Si{-}C_6H_5$, как и $C_6H_5{-}CF_3$, трихлорсилильная группа должна быть метаориентантом. Однако, по данным Якубовича и Моцарева [10], хлорирование фенилтрихлорсилана хлором при 50—125° и в присутствии катализаторов (Fe, $SbCl_3$, $AlCl_3$, J_2) приводит к образованию парахлорфенилтрихлорсилана, т. е. в этих условиях группа $SiCl_3$ обнаруживает необычный параориентирующий эффект. $Cl_3SiC_6H_5$ без катализаторов не хлорируется даже при 200° [10].

Однако фотохимическое хлорирование фенилтрихлорсилана при 200°, когда ориентирующий эффект группы $SiCl_3$ не осложняется влиянием катализаторов типа Фриделя—Крафтса, приводит к образованию в основном метахлорфенилтрихлорсилана [37]. Соотношение орто-, мета- и па-

рахлорфенилтрихлорсиланов составляет 1 : 2,5 : 1. Таким образом, в условиях фотохимического хлорирования при 200° группа $SiCl_3$ является слабым метаориентантом, что полностью согласуется с ее ориентирующим влиянием при хлорировании рассмотренных выше алкилсиланхлоридов.

В заключение следует отметить еще один интересный факт: при хлорировании этилдихлорсилана $C_2H_5SiHCl_2$ нам удалось выделить в небольшом количестве α-хлорэтилдихлорсилан, в котором, несмотря на жесткие условия хлорирования, весьма реакционная Si—H-связь все же сохраняется.

Все изложенное выше относительно фотохимического хлорирования алкилсилан- и дисиланхлоридов хлором и хлористым сульфурилом приводит к выводу, что использование принципа удаления монохлорпроизводных из зоны реакции позволяет проводить хлорирование достаточно широкого круга кремнеорганических соединений, в том числе и таких, которые при помощи хлористого сульфурила хлорируются с большим трудом или вовсе не хлорируются. Несмотря на некоторые отличия в характере хлорирования хлором и хлористым сульфурилом, оба метода позволяют заметить определенные закономерности в поведении кремнеорганических соединений при этой реакции, связанные с влиянием хлорсилильной группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Прибор и методика хлорирования. Хлорирование всех соединений проводилось в приборе, изображенном на фигуре. Хлор предварительно подсушивался пропусканием через склянку Тищенко с концентрированной H_2SO_4. Скорость пропускания хлора определялась скоростью хлорирования кремнеорганического соединения. Как правило, подавался всегда некоторый избыток хлора. Увлеченные избытком хлора и выделяющимся HCl жидкие продукты улавливались ловушкой, погруженной в смесь ацетона и твердого CO_2. Окончание хлорирования определялось по температуре в колбе с хлорируемым веществом. В случае загораний в зоне хлорирования конец трубки, подводящей хлор, погружался в насадку, и кварцевая лампа отодвигалась от зоны хлорирования. Это во всех случаях ликвидировало загорания.

Насадка, загружаемая в кварцевую трубку, представляла собой стеклянные или фарфоровые колечки диаметром 4—5 *мм*. Может быть использована и более мелкая насадка, а также насадка из металлических колец и другой формы, однако уменьшение ее размеров приводит к затруднению регулирования орошения. В случае высококипящих соединений часть трубки по высоте насадки изолировалась. Нагревание колбы с хлорируемым продуктом проводилось таким образом, чтобы происходило обильное орошение насадки в зоне хлорирования. Источником ультрафиолетового света служила кварцевая лампа ПРК-2 или ПРК-4. Хлорирование хлористым сульфурилом проводилось в условиях, аналогичных описанным Соммером и Уитмором [21]. В качестве примера приводим описание хлорирования метилтрихлорсилана и диметилдихлорсилана.

2. Хлорирование метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3. В колбу прибора для хлорирования помещалось 300 *г* CH_3SiCl_3. После достижения обильного орошения из обратного холодильника включалась кварцевая лампа, и хлор подавался в зону хлорирования со скоростью 60—100 пузырьков в минуту. Когда температура в колбе достигла 110—112°, на что потребовалось 22 *ч*, хлорирование было прекращено. При разгонке на колонке в 20 теоретических тарелок было выделено: 1) 69 *г* не вступившего в реакцию CH_3SiCl_3 с т. кип. 65,5°; 2) 125 *г* хлорметилтрихлорсилана $ClCH_2$-$SiCl_3$ с т. кип. 117—118,5°; выход 53% на вступивший в реакцию CH_3-$SiCl_3$. Во всех случаях хлорирования CH_3SiCl_3 образовывалось значительное количество высококипящих хлоридов, основным из которых был $Cl_2CHSiCl_3$. Так, в одном из опытов из 325 *г* $ClCH_2SiCl_3$ образовалось 118 *г* $Cl_2CHSiCl_3$; Cl_3CSiCl_3 получалось немного.

3. Хлорирование диметилдихлорсилана $(CH_3)_2SiCl_2$. Аналогично проводилось хлорирование 1893 *г* $(CH_3)_2SiCl_2$, которое длилось 80 *ч*. Хлорирование было прекращено, когда температура в колбе поднялась до 112°. При разгонке на колонке в 20 теоретических тарелок получено:

1. 396 *г* не вошедшего в реакцию $(CH_3)_2SiCl_2$ с т. кип. 69,5°;
2. 1520 *г* хлорметилметилдихлорсилана $ClCH_2Si(Cl_2)CH_3$ с т. кип. 120,6—121,2°; выход 80% на вошедший в реакцию $(CH_3)_2SiCl_2$;
3. 170 *г* дихлорметилметилдихлорсилана $Cl_2CHSi(Cl)_2CH_3$ с т. кип. 148—149°.
4. 35 *г* — остаток.

Таблица 4

Результаты хлорирования алкилсиланхлоридов

№ по пор.	Исходные соединения	Выделенные продукты хлорирования	Количество исходных соедин. в *г*	Время хлор. в часах	Конечная температура в °С	Выход монохлоридов в %
1	CH_3SiCl_3	$ClCH_2SiCl_3$ $Cl_2CHSiCl_3$	300	22	112	53
2	$(CH_3)_2SiCl_2$	$ClCH_2Si(Cl)_2CH_3$ $Cl_2CHSi(Cl)_2CH_3$	1893	80	112	80
3	$(CH_3)_3SiCl$	$ClCH_2Si(Cl)(CH_3)_2$	272	8	110	77
4	$(C_2H_5)SiCl_3$	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$ $ClCH_2CH_2SiCl_3$ } 1 : 1,8	376	17	136	86
5	$(C_2H_5)SiCl_2H$	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$ $ClCH_2CH_2SiCl_3$ } 1 : 1,5 $CH_3CH(Cl)SiHCl_2$	370	58	140	55
6	$(C_2H_5)_2SiCl_2$	$CH_3CH(Cl)SiCl_2$ (CH_3CH_2) / $ClCH_2CH_2SiCl_2$ (CH_3CH_2) / } 1 : 1,1	369	51,5	160	76
7	$(C_2H_5)_3SiCl$	$CH_3CH(Cl)SiCl$ $(CH_3CH_2)_2$ // $ClCH_2CH_2SiCl$ $(CH_3CH_2)_2$ // } 1 : 0,7	150	23,5	190	81
8	$(C_2H_5)_4Si$	$CH_3CHSi(C_2H_5)_3$ | Cl	503*	—	—	50*
9	$CH_3CH_2CH_2SiCl_3$	$CH_3CH_2CH(Cl)SiCl_3$ $CH_3CH(Cl)CH_2SiCl_3$ $ClCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ } 0,7:1:1	1200	35	160	89
10	$(CH_3)_2CHSiCl_3$	$(CH_3)_2C(Cl)SiCl_3$ $ClCH_2CH(CH_3)SiCl_3$ } 1 : 2	1050	70	148	80
11	$(CH_3)_2CHCH_2SiCl_3$	$(CH_3)_2CHCH(Cl)SiCl_3$ $(CH_3)_2C(Cl)CH_2SiCl_3$ $ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCl_3$ } 1:1,2:5	356	28	174	77
12	$Cl_3SiCH_2SiCl_3$	$Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$ $Cl_3SiC(Cl)_2SiCl_3$ } 1 : 1	303 141*	17 —	208 —	— 7*
13	$Cl_3SiCH_2CH_2SiCl_3$	$Cl_3SiCH(Cl)CH_2SiCl_3$	343 169*	22 —	221 —	94 40*
14	$C_6H_5SiCl_3$	Смесь *о*-, *m*-и *p*-$ClC_6H_4SiCl_3$	255	42	226	83
15	$ClCH_2Si(CH_3)_3$	$Cl_2CHSi(CH_3)_3$ $(ClCH_2)_2Si(CH_3)_2$ } 1 : 1,8	154	20	135	88
16	$ClCH_2CH_2SiCl_3$	$ClCH_2CH(Cl)SiCl_3$ $Cl_2CHCH_2SiCl_3$ } 0,5 : 1	1265	53	174	92,5
17	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$	$CH_3C(Cl)_2SiCl_3$ $ClCH_2CH(Cl)SiCl_3$ } 1 : 0,6	482	18	151	88,5

* Данные, относящиеся к хлорированию при помощи хлористого сульфурила.

Если хлорирование $(CH_3)_2SiCl_2$ проводить до 126°, то исходного диметилдихлорсилана выделяется очень мало, а выход $ClCH_2Si(Cl)_2CH_3$ при этом повышается до 88%. Таким образом, эту температуру следует

считать оптимальной для получения максимального выхода $ClCH_2Si(Cl)CH_3$. При продолжении хлорирования до 150° основным продуктом реакции становится $Cl_2CHSi(Cl)_2CH_3$. Так, из 563 *г* $(CH_3)S_2iCl_2$ при этом было получено 75 *г* $ClCH_2(Cl)_2CH_3$, 430 *г* $Cl_2CHSi(Cl)_2CH_3$ и 103 *г* трихлоридов, кипящих в пределах 155—165°. Исходного $(CH_3)_2SiCl_2$ выделено не было.

В аналогичных условиях хлорировались и другие соединения. Результаты хлорирования всех изученных нами соединений представлены в табл. 4. Физические свойства полученных монохлоридов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Константы хлоралкилсиланхлоридов

№ по пор.	Хлорид	Т. кип. °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1	$ClCH_2SiCl_3$	118,0 (743)	1,4441	1,4535	34,46	34,01
2	$Cl_2CHSiCl_3$	143,5 (747)	1,5518	1,4714	39,22	38,88
3	$ClCH_2Si(Cl)_2CH_3$	121,0 (750)	1,2842	1,4495	34,18	34,38
4	$Cl_2CHSi(Cl)_2CH_3$	148,5 (750)	1,4116	1,4700	39,12	39,22
5	$ClCH_2Si(Cl)(CH_3)_2$	114 (752)	1,0862	1,4368	34,48	34,75
6	$ClCH_2Si(CH_3)_3$	97,3 (740)	0,8791	1,4180	35,18	35,12
7	$Cl_2CHSi(CH_3)_3$	133 (730)	—	—	—	—
8	$(ClCH_2)_2Si(CH_3)_2$	160 (730)				
9	$ClCH_2CH_4SiCl_3$	151,7 (751)	1,4239	1,4652	38,45	38,64
10	$CH_3CH(Cl)SiCl_3$	136,5 (747)	1,3912	1,4545	38,56	38,64
11	$CH_3CH(Cl)SiHCl_2$	115—116	1,2614	1,4484	34,72	34,64
12	$CH_3CH(Cl)Si(Cl)_2C_2H_5$	41,5 (9)	1,2017	1,4578	43,47	43,64
13	$ClCH_2CH_2Si(Cl)_2C_2H_5$	60,5 (9,5)	1,2174	1,4678	43,72	43,64
14	$CH_3CH(Cl)Si(Cl)(C_2H_5)_2$	79,5—80 (27,5)	1,0406	1,4562		—
15	$ClCH_2CH_2Si(Cl)(C_2H_5)_2$	97,0—97,5 (27,5)	1,0555	1,4639		—
16	$CH_3CH(Cl)Si(C_2H_5)_3$	194,6 (750)	—	1,4535	—	—
17	$CH_3CH_2CH(Cl)SiCl_3$	157 (740)	—	—	—	—
18	$CH_3CH(Cl)CH_2SiCl_3$	162 (744)	1,3410	1,4600	43,29	43,27
19	$ClCH_2CH_2CH_2SiCl_3$	178,4 (750)	1,3590	1,4668	43,26	43,27
20	$(CH_3)_2C(Cl)SiCl_3$	151 (750)	Т. пл. 110°			
21	$ClCH_2CH(CH_3)SiCl_3$	164 (744)	1,3520	1,4670	43,42	43,27
22	$(CH_3)_2CHCH(Cl)SiCl_3$	161—164	1,2665	1,4668	49,50	47,90
23	$(CH_3)_2C(Cl)CH_2SiCl_3$	179,5 (740)	1,3110	1,4660	47,74	47,90
24	$ClCH_2CH(CH_3)CH_2SiCl_3$	192,0 (740)	1,3114	1,4680	47,92	47,90
25	$Cl_3SiCH(Cl)SiCl_3$	210,5—211,2 (757)	—	1,4916		
26	$Cl_3SiC(Cl)_2SiCl_3$	227,5 (756)		1,5010		
27	$Cl_3SiCHClCH_2SiCl_3$	225,0 (737)	1,5774	1,4915	60,89	61,05
28	$Cl_2CHCH_2SiCl_3$	175 (740)	1,5201	1,4800	43,43	43,48
29	$ClCH_2CH(Cl)SiCl_3$	181 (760)	1,5156	1,4850	43,94	43,48
30	$CH_3C(Cl)_2SiCl_3$	151,8 (745)	—	—	—	—
31	$Cl_2C_6H_3SiCl_3$	240,5 (742,5)	1,4629	1,5510	53,64	53,83
32	$C_6H_5SiCl_3$	230,5 (738)	1,4384	1,5421	53,84	53,83
33	$ClC_6H_4SiCl_3$	232,5 (745,5)	1,4316	1,5418	54,00	53,83

ВЫВОДЫ

1. На многих примерах изучен общий метод фотохимического хлорирования алкилсилан- и дисиланхлоридов, ведущий к высоким выходам монохлорированных продуктов, что достигается проведением хлорирования в простом приборе, в котором образующийся монохлорид непрерывно уводится из зоны реакции и более с хлором не соприкасается.

2. Показаны преимущества данного способа хлорирования перед хлорированием SO_2Cl_2 как в смысле общности, так и в смысле высоких выходов и чистоты получаемых монохлоридов. Разработанный способ имеет преимущества и перед хлорированием в жидкой фазе, особенно четко проявляющиеся при получении ранее не доступного $ClCH_2SiCl_3$ из CH_3SiCl_3.

3. На основании собственных и литературных данных сформулированы основные закономерности хлорирования как хлором, так и SO_2Cl_2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Elliot, E. M. Boldebuck, J. Am. Chem. Soc. 74, 1853 (1952).
2. R. H. Krieble, J. R. Elliot, J. Am. Chem. Soc. 67, 1810 (1945).
3. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc. 70, 1400 (1948).
4. J. L. Speier, J. Am. Chem. Soc. 73, 824 (1951).
5. P. A. Di Giorgio, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 3512 (1948).
6. Ch. Tamborski, H. W. Post, J. Org. Chem. 17, 1400 (1952).
7. F. Runge, W. Zimmermann, Ber. 87, 282 (1954).
8. R. H. Krieble, J. R. Elliot, J. Am. Chem. Soc. 68, 2292 (1946).
9. R. R. Mc. Gregor, E. L. Warrick, Нем. пат. 852088; C. 124, 2520 (1953).
10. А. Я. Якубович и Г. В. Моцарев, ДАН 91, № 2, 277 (1953).
11. H. A. Keark, A. F. Gordon, C. W. Joung, N. I. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 73, 3798 (1951).
12. E. G. Rochow, Ам. пат. 2258219 (1941); C. A. 36, 858 (1942).
13. A. Ladenburg, Ber. 7, 387 (1874).
14. Ch. R. Hauser, Ch. R. Hance, J. Am. Chem. Soc. 74, 5091 (1952).
15. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, Ind. Eng. Chem. 45, 367 (1953).
16. A. Friedel, I. Crafts, C. r. 61, 792 (1865).
17. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, ЖОХ 7, 2495 (1937).
18. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2869 (1948).
19. F. G. Whitmore, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 68, 481 (1946).
20. I. D. Roberts, S. Dev., J. Chem. Soc. 73, 1879 (1951).
21. L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 485 (1946).
22. I. McBride, H. C. Beachell, J. Am. Chem. Soc. 70, 2532 (1948).
23. I. Tsuchiya, M. Kanazashi, Bull. Elecrtotechn. Lab. Japan 16, 897 (1952); C. A. 49, 160d (1955).
24. L. H. Sommer, D. L. Bailey, W. A. Strong, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 1881 (1946).
25. L. H. Sommer, D. L. Bailey, G. M. Goldberg, C. E. Buck, T. S. Bye, F. J. Evans, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 76, 1613 (1954).
26. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН 94, № 3, 485 (1954).
27. L. H. Sommer, E. Dorfman, G. M. Goldberg, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 68, 488 (1946).
28. L. H. Sommer, F. J. Evans, J. Am. Chem. Soc. 76, 1186 (1954).
29. L. Y. Tyler, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc. 70, 2876 (1948).
30. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, А. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, ДАН 100, № 6, 1107 (1955).
31. А. П. Петров, В. Ф. Миронов, В. А. Пономаренко и Е. А. Чернышев, ДАН 97, № 4, 687 (1954).
32. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, ДАН 104, № 6, 865 (1955).
33. В. Ф. Миронов, ДАН 108, 266 (1956).
34. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Мошанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
35. J. L. Speier, Англ. пат. 629719; C. A. 44, 3518 (1950); англ. пат. 629491; C. A. 44, 5899 1950; англ. пат. 855709 (1952); C. 1953, 25, 20
36. E. D. Roberts, R. H. Mazur, J. Am. Chem. Soc. 73, 2509 (1951).
37. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и В. У. Рошаль, ЖОХ 26, 1229 [1956].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 39. СТЕРОИДНЫЕ АНАЛОГИ, НЕ СОДЕРЖАЩИЕ КОЛЬЦА В

В одной из предыдущих статей [1] нами был описан синтез ряда стероидных аналогов с «вырезанным» кольцом В. Развивая эти исследования, мы разработали новый путь синтеза трициклических кетонов типа (XIII) и (XIV), которые представляют интерес не только как модельные стероидные аналоги, но, при соответствующем подборе заместителей, и как возможные промежуточные продукты в синтезе самих стероидных соединений.

При конденсации метилвинилкетона с дигидрорезорцином (I), как было отмечено ранее [2], образуется трикетон (II) кислого характера, наряду с нейтральным дизамещенным продуктом конденсации (III), которые легко разделяются при обработке содовым раствором. Смесь этих веществ образуется и при использовании эквивалентных количеств реагентов. В этом случае трикетон (II) оказывается загрязненным значительным количеством непрореагировавшего дигидрорезорцина, который не удается удалить перегонкой в вакууме. Для получения трикетона (II) в чистом виде кислые продукты реакции обрабатывают эфирным раствором диазометана, а полученную смесь энольных эфиров легко разделяют разгонкой в вакууме. При омылении 3%-ной соляной кислотой энольный эфир (IV) количественно превращается в кристаллический трикетон (II), а при действии избытка 2,4-динитрофенилгидразина на холоду дает моно-2,4-динитрофенилгидразон красного цвета с $\lambda_{max} = 385\ m\mu$ (в метаноле), имеющий, очевидно, свободную кетогруппу в бутильной цепочке. Чистый трикетон (II) может быть также получен через соответствующий энолацетат (V), образующийся при кипячении кислых продуктов реакции с уксусным ангидридом.

При трехчасовом стоянии при комнатной температуре в присутствии трет. бутилата калия в растворе бензола и трет. бутилового спирта энольный эфир (IV) подвергается циклизации, превращаясь с выходом 61% в бициклический метоксикетон (XI). Увеличение времени стояния реакционной смеси или повышение температуры реакции приводит к понижению выхода метоксикетона (XI) вследствие осмоления и образования побочных продуктов кислого характера. При действии избытка 2,4-динитрофенилгидразина в метанольном растворе в присутствии следов соляной кислоты метоксикетон (XI) подвергается гидролизу с последующим образованием бис-2,4-динитрофенилгидразона дикетона (IX), полученного в нашей лаборатории при омылении изомерного метоксикетона (XII) [3]. Последний образуется, как описано ранее [3], при восстановлении 6-метокситетралона-1 (VII) натрием в жидком аммиаке и последующем окислении соответствующего спирта (VIII) изопропилатом алюминия. Сам трикетон (II) не подвергается циклизации даже при многочасовом воздействии трет.бутилата калия. В этих условиях не удается осущест-

вить циклизацию и энолацетата (V), так как под влиянием трет. бутилата калия он расщепляется с образованием трикетона (II). Неспособность три-

$CH_2=CH-CO-CH_3$ + (I) → (II) → (III) $(CH_3-CO-CH_2-CH_2)_2$

HCl, H_2O; CH_2N_2; NaOH; $(CH_3CO)_2O$

(VII) ← 190–200°, S ← (VI); (V) $OOCCH_3$; (IV) OCH_3

HCl, H_2O; CH_2N_2

(VIII) OH, CH_3O; (IX); (X) ← HCl, H_2O ← (XI) OCH_3

HCl, H_2O; MgBr, R, OCH_3; HO; HCl, H_2O

(XII) CH_3O

(XV) R=H
(XVI) R=CH_3
← 200–210°, S ←
(XIII) R=H
(XIV) R=CH_3

кетона (II) в изученных условиях к внутримолекулярной кротоновой конденсации, вероятно, объясняется ослаблением кетонного характера обеих кетогрупп в результате возникновения равновесия двух ионных форм

O^- — $CH_2CH_2COCH_3$ ⇄ O — $CH_2CH_2COCH_3$ — O^-

Омыление метоксикетона (XI) разбавленной соляной кислотой сопровождается перемещением двойной связи в положение между циклами (X→IX) и приводит с высоким выходом к образованию кристаллического 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX). Для доказательства положения двойной связи в молекуле дикетона (IX) последний был превращен действием диазо-

метана в энольный эфир (VI), который при дегидрировании при помощи серы при 190—200° дал известный 6-метокситетралон-1 (VII) [4].

Метоксикетон (XI) при действии *p*-магнийброманизила в эфирном растворе с последующим омылением, изомеризацией и дегидратацией продукта гриньяровской реакции образует диеновый кетон (XIII), полученный нами ранее другим методом [1]. В тех же условиях 4-магнийбром-3-метиланизил и метоксикетон (XI) дают метильный гомолог (XIV), строение которого подтверждается превращением его в производное α-тетралона (XVI) при кратковременном нагревании с серой при 200—210°. Диеновые кетоны (XIII) и (XIV) образуют 2,4-динитрофенилгидразоны черно-фиолетового цвета, а отвечающие им α-тетралоны (XV) и (XVI) — красного цвета. Интересно отметить, что диеновый кетон (XIII) обладает ярко-желтым цветом, а его метильный гомолог (XIV) — почти бесцветное вещество, что, очевидно, свидетельствует о меньшей степени сопряжения в молекуле последнего вследствие нарушения копланарности его дигидробифенильной системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конденсация метилвинилкетона с дигидрорезорцином. К 60 *г* дигидрорезорцина и 5 *г* соды в 200 *мл* воды при перемешивании прибавлен метанольный раствор, содержащий 32 *г* метилвинилкетона. Смесь нагрета полчаса при 80—85°, после охлаждения обработана избытком содового раствора и экстрагирована хлороформом. Получено 12 *г* 2,2-(дикетобутил)-дигидрорезорцина (III) с т. пл. 123—124° [2]. Из щелочного раствора при подкислении разбавленной соляной кислотой и последующей экстракции хлороформом выделено 66 *г* смеси 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (II) и непрореагировавшего дигидрорезорцина.

Получение энольного эфира 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (IV). 66 *г* указанной смеси и рассчитанное количество 3%-ного эфирного раствора диазометана оставлены стоять при комнатной температуре в течение 3 *ч*. После удаления эфира и перегонки остатка в вакууме получено 14 *г* метилового эфира дигидрорезорцина с т. кип. 123—124° (19 *мм*); n_D^{20} 1,5135 [5] и 35 *г* энольного эфира 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (IV) с т. кип. 158—160° (1 *мм*); т. пл. 41—42° (из эфира)

Найдено %: C 67,08; 67,27; H 8,21; 8,27
$C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 67,3; H 8,2

2,4-Динитрофенилгидразон энольного кетоэфира (IV) плавится при 218—220°

Найдено %: N 15,32; 15,23
$C_{17}H_{20}N_4O_6$. Вычислено %: N 14,9

При омылении 3%-ной соляной кислотой на холоду энольный эфир (IV) количественно превращается в 2-γ-кетобутилдигидрорезорцин (II) с т. пл. 104—106° (из смеси бензола и н.гептана)

Найдено %: C 65,45; 65,64; H 7,61; 7,67
$C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 65,9; H 7,7

Получение энолацетата 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (V). 4 *г* вышеописанной смеси 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (II) и дигидрорезорцина (I) кипятили 1 *ч* с 20 *мл* уксусного ангидрида. При разгонке в вакууме получено 2 *г* энолацетата 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (V) с т. кип. 155—160° (1 *мм*) и n_D^{20} 1,5010

Найдено %: C 64,53; 64,68; H 7,23; 7,31
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,3; H 7,1

При омылении разбавленной щелочью энолацетат (V) количественно превращается в трикетон (II).

Циклизация энольного эфира 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина. К раствору трет. бутилата калия, приготовленному из 0,8 *г* калия и 20 *мл* трет. бутанола, при перемешивании прибавили 4 *г* энольного эфира 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (IV) в 10 *мл* бензола. После трехчасового стояния при комнатной температуре смесь обработана водой и экстрагирована эфиром. Получено 2,2 *г* (61%) метоксикетона (XI) с т. пл. 63—64° (из н. гептана)

Найдено %: С 73,87, 73,84; Н 7,88; 7,83
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 74,1; Н 7,9

При стоянии на воздухе метоксикетон (XI) легко изменяется, а при действии избытка 2,4-динитрофенилгидразина в метанольном растворе в присутствии соляной кислоты он образует бис-2,4-динитрофенилгидразон 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) с т. пл. 205—207°, полученный в нашей лаборатории из метоксикетона (XII).

Получение 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX). Смесь 4,5 *г* метоксикетона (XI), 15 *мл* эфира и 15 *мл* 3%-ной соляной кислоты взбалтывалась при комнатной температуре в течение 3 *ч*. Эфирный слой отделен,а водный раствор 3 раза экстрагирован хлороформом. Из объединенных экстрактов получено 2,9 *г* (70%) 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) т. кип. 145—147° (1 *мм*), т. пл. 44—45° (из эфира), идентичного дикетону, полученному в нашей лаборатории гидролизом метоксикетона (XII).

При действии избытка 2,4-динитрофенилгидразина дикетон (IX) образует указанный выше бис-2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 205—207°, а при действии ацетата гидроксиламина в водном растворе дает диоксим с т. пл. 183—185° (из водного спирта) [3].

Взаимодействие 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина с диазометаном. 3 *г* 1,6 дикето-$\Delta^{9,10}$-окталина (IX) и избыток 3%-ного эфирного раствора диазометана оставлены на 3 *ч* при комнатной температуре. После удаления растворителя получено 1,7 *г* (50%) метоксикетона (VI) с т. кип. 145—148° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5910

Найдено %: С 73,81; 73,90; Н 7,71; 7,82
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 74,1; Н 7,9

При омылении 3%-ной соляной кислотой метоксикетон (VI) превращается в дикетон (IX).

Дегидрирование метоксикетона (VI). 1,8 *г* метоксикетона (VI) и 0,3 *г* серы нагреты при 190—200° в течение 15 *мин*. После охлаждения смесь обработана эфиром и продукт реакции разогнан в вакууме. Получено 0,6 *г* (33%) 6-метокситетралона-1 (VII) с т. кип. 135—138° (2 *мм*) и т. пл. 78—79°, не дающего депрессии с известным образцом [4].

Взаимодействие метоксикетона (XI) с *p*-магнийброманизилом. К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,2 *г* магния, 12 *г* *p*-броманизола и 40 *мл* эфира, при охлаждении льдом и перемешивании прибавлено 3,6 *г* метокситона (XI) в 40 *мл* эфира. После 12-часового стояния при комнатной температуре смесь обработана льдом, разбавленной соляной кислотой, и экстрагирована эфиром. Эфирный экстракт промыт разбавленной щелочью, соляной кислотой и водой. После удаления растворителя остаток закристаллизовался. Получено 1,6 *г* (32%) описанного ранее диенового кетона (XIII) с т. пл. 105—106° (из смеси бензола и н.гептана) [1].

Взаимодействие метоксикетона (XI) с 4-магнийбром-3-метиланизилом. Реакция проводилась, как описано выше. Из 1 *г* магния, 14 *г* 3-метил-4-броманизола [т. кип. 133—135° (40 *мм*); n_D^{20} 1,5630] [6] и 3,6 *г* метоксикетона (XI) получен 1 *г* (18%) диенового кетона (XIV) с т. пл. 68—69° (из н.гептана)

Найдено %: С 80,51; 80,52; Н 7,43; 7,42
$C_{18}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 80,6; Н 7,5

2,4-Динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится при 190—192°

Найдено %: N 12,68; 12,77
$C_{24}H_{24}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,5

Дегидрирование диенового кетона (XIV). 0,4 *г* диенового кетона (XIV) и 0,2 *г* серы нагреты в течение 15 *мин* при 200—210°. После охлаждения смесь растворена в бензоле, обработана окисью алюминия и упарена. Остаток при стоянии закристаллизовался. Получено 0,12 *г* (30%) тетралона (XVI) с т. пл. 88—89° (из н. гептана)

Найдено %: C 81,28; 81,35; H 6,53; 6,67
$C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено %: C 81,2; H 6,7

2,4-Динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится при 204—205°

Найдено %: N 12,32; 12,41
$C_{24}H_{22}O_5N_4$. Вычислено %: N 12,5

ВЫВОДЫ

1. При конденсации метилвинилкетона с дигидрорезорцином (I) образуется смесь его кетобутильных производных (II) и (III). Действием диазометана на кетон (II) легко получается чистый энольный эфир 2-γ-кетобутилдигидрорезорцина (IV), который при обработке трет.бутилатом калия превращается в бициклический метоксикетон (XI).

2. При омылении метоксикетона (XI) разбавленной соляной кислотой с высоким выходом получен 1,6-дикето-$\Delta^{9,10}$-окталин (IX).

3. 1,6-Дикето-$\Delta^{9,10}$-окталин (IX) с диазометаном образует бициклический метоксикетон (VI), который при дегидрировании при помощи серы превращается в известный 6-метокситетралон-1 (VII).

4. При взаимодействии *p*-магнийброманизила и 4-магнийбром-3-метиланизила с метоксикетоном (XI) с последующим омылением, изомеризацией и дегидратацией продуктов реакции получены диеновые кетоны (XIII) и (XIV), которые представляют интерес как модельные стероидные аналоги, не содержащие кольца В.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 569.
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ 23, 1703 (1953).
3. A. J. Birch, J. A. K. Quartey, H. Smith, J. Chem. Soc. 1952, 1768.
4. G. Stork, J. Am. Chem. Soc. 69, 576 (1947).
5. M. Bornstein, R. Pappo, J. Szmuszkovicz, C. A. 48, 9933 (1954).
6. M. S. Shah, Ch. T. Bhatt, D. D. Kanga, J. Univ. Bombay 3, 153 (1934); C. A. 29, 4747 (1935).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 2

И. Н. НАЗАРОВ и А. В. СЕМЕНОВСКИЙ

БРОММЕТИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакция бромметилирования, в отличие от хлорметилирования, сравнительно мало изучена, хотя, несомненно, введение бромметильной группы может в некоторых случаях представлять значительный интерес. Известно очень небольшое число работ, посвященных изучению реакции бромметилирования. Описано, например, бромметилирование бензола, толуола, хлорбензола и бромбензола при помощи дибромдиметилового эфира [1]. Существует ряд немецких патентов [2], относящихся к бромметилированию салициловой кислоты, салицилового альдегида, эфира анисовой кислоты, дифенилового эфира. Дарзан [3] указывает, что способ бромметилирования и хлорметилирования можно считать общим, но выходы бромметильных продуктов всегда бывают меньшими, чем для случаев хлорметилирования, что, очевидно, объясняется большей легкостью образования побочных диарилметановых производных. Сравнение скорости взаимодействия ароматических соединений с хлор- и бромметиловыми эфирами в ледяной уксусной кислоте показало, что бромметилирование происходит примерно в 10 раз быстрее, чем хлорметилирование [4]. Предложена методика проведения бромметилирования в уксусной кислоте с параформом, бромистым натрием и серной кислотой [5], которая с успехом была применена для бромметилирования трет.бутилбензола [6].

Изучая реакцию хлорметилирования ароматических углеводородов [7], мы решили также исследовать в выбранных нами условиях реакцию бромметилирования. Оказалось, что бромметилирование ароматических углеводородов в избытке последних, как растворителе, или в четыреххлористом углероде при помощи параформа и бромистого водорода, в присутствии безводного хлористого цинка, приводит к образованию монобромметильных производных с таким же выходом, как и в случае хлорметилирования. Проведение же бромметилирования толуола, этилбензола и кумола в среде концентрированной бромистоводородной кислоты, без хлористого цинка, увеличивает выход соответствующих монобромметильных производных в среднем до 80%. Успех в проведении бромметилирования указанным способом можно объяснить исключением безводного хлористого цинка, способствующего образованию побочных диарилметановых производных.

При исследовании реакции хлорметилирования толуола, этилбензола и кумола мы показали, что при увеличении объема алкильного заместителя в бензольном кольце эти реакции сильно сдвигаются в сторону образования пара-изомеров вследствие экранирования орто-положения [7]. Исследование направленности реакции бромметилирования, т. е. выяснение соотношения образующихся при этом орто- и пара-изомеров, не описано в литературе, кроме отрывочных данных об исключительном образовании пара-бромметильных производных [1, 6]. Поэтому представляло интерес исследовать направленность реакции бромметилирования толуола, этилбензола и кумола с тем, чтобы сравнить полученные результаты с данными о направленности реакции хлорметилирования этих углеводородов. Установить изомерный состав образующихся бромметиль-

ных производных окислением последних хромовым ангидридом в уксусной кислоте (по аналогии с окислением смесей хлорметильных производных) не оказалось возможным, так как выделяющийся при этом бром приводит к образованию побочных продуктов бромирования. Для установления соотношения изомеров, образующихся при бромметилировании толуола, этилбензола и кумола, бромметильные производные подвергались омылению, и полученные смеси замещенных бензиловых спиртов, соответствующие по составу смесям бромметильных производных, окислялись хромовым ангидридом в уксусной кислоте. Результаты такого окисления сопоставлялись с результатами окисления смесей замещенных бензиловых спиртов, соответствующих смесям продуктов хлорметилирования тех же углеводородов, и ранее полученными данными [7] по соотношению изомеров в продуктах хлорметилирования толуола, этилбензола и кумола.

Из подобного сравнения следует, что хлорметилирование и бромметилирование указанных ароматических углеводородов приводят к образованию смесей галоидметильных производных одного и того же состава (табл. 1).

Таблица

C_6H_5R	Хлорметилирование в %		Бромметилирование в %	
	p-изомера	*o*-изомера	*p*-изомера	*o*-изомера
$C_6H_5CH_3$	48,3	51,7	48,3	51,7
$C_6H_5CH_2CH_3$	77,3	22,7	75,7	24,3
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	87,2	12,8	86,7	13,3

С целью прямого доказательства образования орто-бромметильных производных полученные смеси подвергались окислению разбавленной азотной кислотой при 200°, как описано ранее [8]. При этом образуются с высоким выходом (60—80%) смеси соответствующих фталевых кислот, из которых выделялись чистая фталевая и терефталевая кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бромметилирование ароматических углеводородов в присутствии хлористого цинка

а) В смесь 150 *мл* толуола, 15 *г* параформальдегида, 8,5 *г* безводного хлористого цинка и небольшого количества фосфора при интенсивном перемешивании и температуре 50° пропускался бромистый водород в течение часа. По окончании пропускания бромистого водорода реакционная масса перемешивалась еще 20 *мин*, после чего фильтровалась, промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки толуола (90 *мл*) и незначительной головной фракции (0,27 *г*) перегонкой в вакууме выделено 53,6 *г* (58%) смеси монобромметилтолуолов с т. кип. 82—90° (10 *мм*). Высококипящую фракцию (9,6 *г*) с т. кип. 145—150° (13 *мм*) составляют диарилметановые производные. Остаток от перегонки 4,1 *г*.

б) В смесь 150 *мл* четыреххлористого углерода, 15 *г* параформальдегида, 10 *г* безводного хлористого цинка и небольшого количества фосфора при интенсивном перемешивании пропускался бромистый водород в течение 35 *мин* до растворения параформа. Затем при температуре 50° и непрекращающемся токе бромистого водорода по каплям было прибавлено 53 *г* этилбензола в течение 1 *ч* 20 *мин*. По окончании прикапывания этилбензола и пропускания бромистого водорода реакционная масса перемешивалась еще 20 *мин*, после чего фильтровалась, промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над хлористым кальцием. После отгонки четыреххлористого углерода и небольшой головной фрак-

ции (4,2 г) остаток разогнан в вакууме. Получено 48,1 г (48,3%) смеси этилбензилбромидов с т. кип. 96—100° (7,5 *мм*). Остаток, состоящий главным образом из диарилметанового производного, составил 18,8 г.

Бромметилирование ароматических углеводородов в среде концентрированной бромистоводородной кислоты без хлористого цинка

а) В смесь 90 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты, 70 г толуола, 30 г параформальдегида и небольшого количества фосфора при интенсивном перемешивании и температуре 50° пропускался бромистый водород в течение 6 *ч*. По окончании пропускания бромистого водорода реакционная масса перемешивалась при 50° еще 19 *ч*, после чего фильтровалась, органический слой отделялся, промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. После отгонки небольшой головной фракции (0,6 г) перегонкой в вакууме выделено 99 г (71,3%) смеси монобромметилтолуолов с т. кип. 112—120° (23 *мм*). Высококипящий остаток от перегонки 43,3 г.

б) В аналогичных условиях из 80 г этилбензола, 30 г параформа и 90 *мл* бромистоводородной кислоты при 4-часовом пропускании бромистого водорода и перемешивании реакционной массы еще в течение 21 *ч* при 50—55° получено 127,9 г (85%) смеси этилбензилбромидов с т. кип. 101—104° (10 *мм*). Остаток от перегонки 12,5 г.

в) Из 60 г кумола, 20 г параформальдегида в 90 *мл* бромистоводородной кислоты при 4,5-часовом пропускании бромистого водорода и перемешивании реакционной массы еще в течение 19,5 *ч* при 50—55° получено 82,7 г (78%) смеси изопропилбензилбромидов с т. кип. 126—130° (20 *мм*). Остаток от перегонки 6,4 г.

Омыление бромметильных производных ароматических углеводородов

а) 35 г смеси бромметильных производных толуола, 15 г мела и 100 *мл* воды кипятились при перемешивании в течение 24 *ч*. По окончании кипячения реакционная смесь фильтровалась, органический слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром и эфирный экстракт, объединенный с органическим слоем, сушился над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме и при этом получено 18,5 г (80,4%) смеси *о*- и *р*-ксилоловых спиртов с т. кип. 106—110° (12 *мм*), частично кристаллизующейся при стоянии. Остаток от перегонки 4,7 г.

б) Аналогичным образом из 35 г смеси бромметильных производных этилбензола при кипячении в течение 22 *ч* получено 13,3 г (55,7%) смеси соответствующих спиртов с т. кип. 120—124° (12 *мм*). Остаток от перегонки 8,3 г.

в) Из 30 г смеси бромметильных производных кумола при кипячении в течение 22,5 *ч* получено 11,5 г (55%) смеси соответствующих спиртов с т. кип. 121—125° (12 *мм*). Остаток от перегонки 6,3 г.

Омыление хлорметильных производных ароматических углеводородов

33 г смеси монохлорметильных производных этилбензола, 15 г мела и 100 *мл* воды кипятились при перемешивании в течение 25 *ч*. По окончании кипячения реакционная смесь фильтровалась, органический слой отделялся, водный слой экстрагировался эфиром и эфирный экстракт, объединенный с органическим слоем, сушился над безводным сульфатом магния. После отгонки эфира продукт перегнан в вакууме и при этом получено 23,2 г (80%), смеси соответствующих спиртов с т. кип. 117—121° (12 *мм*). Остаток от перегонки 3,8 г.

Аналогичным образом из 30,6 *г* смеси хлорметильных производных кумола при кипячении в течение 25 *ч* получено 17,4 *г* (64%) смеси соответствующих спиртов с т. кип. 126—129° (15 *мм*).

Окисление метилольных производных ароматических углеводородов хромовым ангидридом

а) 3,56 *г* смеси спиртов, полученной омылением продукта бромметилирования толуола, 30 *г* хромового ангидрида, 90 *мл* воды, 90 *мл* уксусной кислоты и 30 *мл* концентрированной серной кислоты нагревались с обратным холодильником до начала экзотермического окисления. По окончании саморазогревания реакционная масса кипятилась еще 1 *ч*. После охлаждения, фильтрования и сушки получено 1,90 *г* (39,2%) терефталевой кислоты, что совпадает с выходом терефталевой кислоты, полученной окислением в таких же условиях смеси спиртов, соответствующей смеси продуктов хлорметилирования толуола, т. е. отвечает содержанию пара-изомера в количестве 48,3%.

При окислении в строго идентичных условиях получены следующие результаты.

б) Из 2,0 *г* смеси спиртов, полученной омылением продукта бромметилирования этилбензола, 15 *г* хромового ангидрида, 45 *мл* воды, 45 *мл* уксусной кислоты и 15 *мл* концентрированной серной кислоты, получено 1,55 *г* (63,4%) терефталевой кислоты, что отвечает содержанию пара-изомера в количестве 75,7%. При повторении этого опыта получено 1,53 *г* терефталевой кислоты.

Из 2,0 *г* смеси спиртов, полученной омылением продукта хлорметилирования этилбензола, в тех же условиях, получено 1,58 *г* (64,7%) терефталевой кислоты, что отвечает содержанию пара-изомера в количестве 77,3%. При повторении опыта получено 1,58 *г* терефталевой кислоты.

в) Из 2,20 *г* смеси спиртов, полученной омылением продукта бромметилирования кумола, в тех же условиях, получено 1,79 *г* (73,6%) терефталевой кислоты, что отвечает содержанию пара-изомера в количестве 86,7%. При повторении опыта получено 1,77 *г* терефталевой кислоты.

Из 2,20 *г* смеси спиртов, полученной омылением продукта хлорметилирования кумола, в тех же условиях, получено 1,80 *г* (74,0%) терефталевой кислоты, что отвечает содержанию пара-изомера в количестве 87,2%. При повторении опыта получено 1,82 *г* терефталевой кислоты.

Терефталевая кислота идентифицирована через ее диметиловый эфир, который получался кипячением с метанолом в присутствии серной кислоты, плавящийся при 141—142° и не дающий депрессии с известным образцом.

Окисление продуктов бромметилирования ароматических углеводородов разбавленной азотной кислотой при 200°

а) Во вращающийся автоклав емкостью 200 *мл* помещено 5,0 *г* смеси бромметильных производных толуола и 90 *мл* 10%-ной азотной кислоты. Содержимое автоклава перемешивалось при 200° в течение полутора часов. После охлаждения автоклава из реакционной массы отделено фильтрованием 1,73 *г* терефталевой кислоты. Из маточного раствора путем упаривания до малого объема выделен 1,0 *г* фталевой кислоты, которая после перекристаллизации из 5%-ной соляной кислоты 15-минутным кипячением с анилином превращалась в анилид, имеющий после перекристаллизации из метанола т. пл. 205—207° и не дающий депрессии с известным образцом. Суммарный выход кислот 60,9%.

Окислением в аналогичных условиях получены следующие результаты:

б) При взаимодействии 5,0 *г* смеси бромметильных производных этил-

бензола с 90 *мл* 10%-ной азотной кислоты выделено 2,5 *г* терефталевой кислоты и 0,79 *г* фталевой кислоты, превращенной в анилид с т. пл. 207—208°. Суммарный выход кислот 80,5%.

в) Из 5,0 *г* смеси бромметильных производных кумола и 60 *мл* 20%-ной азотной кислоты получено 2,91 *г* терефталевой кислоты и 0,12 *г* фталевой кислоты. Суммарный выход кислот 77,8%.

Во всех случаях полученная терефталевая кислота идентифицировалась через ее диметиловый эфир, имеющий т. пл. 141—142° и не дающий депрессии с известным образцом.

ВЫВОДЫ

1. При бромметилировании толуола, этилбензола и кумола образуются с высоким выходом (~ 80%) соответствующие монобромметильные производные в виде смеси орто- и пара-изомеров, количественные соотношения которых были установлены методом окисления в соответствующие фталевые кислоты.

2. Установлено, что в случае хлор- и бромметилирования указанных ароматических углеводородов в идентичных условиях образуются смеси моногалоидметильных производных одного и того же состава.

3. При бромметилировании толуола, этилбензола и кумола обнаружено аналогичное стерическое влияние заместителя на направленность реакции, как и в случае хлорметилирования этих углеводородов (при переходе от толуола к этилбензолу и кумолу количество пара-изомеров резко увеличивается).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stephen, W. F. Short, G. Gladding, J. Chem. Soc. 117, 510 (1920).
2. E. Tschunkur, F. Eichler, герм. пат. 509149; C. A. 25, 711 (1931); герм. пат. 114194 (1900); C. 1900, II, 928; F. Bayer, герм. пат. 113723 (1900); A. Brunner, герм. пат. 569570; C. 1933, II, 609.
3. G. Darzens, C. r. 208, 818 (1939).
4. G. Vavon, J. Bolle, J. Galin, Bull. (5), 6, 1025 (1939).
5. G. Kubiczek, L. Neugebauer, Monatsh. 81, 917 (1950).
6. F. Krausz, Bull. 20, 51 C. (1953).
7. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1487; И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 94.
8. И. Н. Назаров, Н. В. Кузнецов и А. В. Семеновский, ДАН 99, № 6, 1003 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 2

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и П. А. КОНСТАНТИНОВ

О ДЕЙСТВИИ НИКЕЛЯ РЕНЕЯ НА ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ РЯДА ТИОФЕНА

Работами нашей лаборатории, а также ряда зарубежных исследователей, была показана возможность получения из тиофена и его гомологов соединений алифатического ряда, несущих одну или две химические функции [1—5]. Идея этого способа основана на том факте, что при воздействии никеля Ренея на соответствующие производные тиофена происходит разрыв C—S-связей предпочтительно перед разрывом C—C, C—N, C=O и другими видами связей.

Представляло интерес в таком же плане исследовать действие никеля Ренея на соединения тиофенового ряда, заключающие эфирную группировку атомов. Исходя из имеющихся данных об отношении алифатических простых эфиров к никелю Ренея, можно было рассчитывать на то, что в выбранных нами условиях простые эфиры, несущие тиофеновое ядро, будут в первую очередь расщепляться по C—S-связи; это открыло бы новый путь получения простых эфиров жирного ряда. Так, в работе Ван-Дузе и Адкинса [6] было показано на значительном числе примеров, что простые эфиры достаточно устойчивы к действию никеля и лишь при температуре, превышающей 200°, начинается их распад, причем это происходит легче всего в случае бензиловых эфиров.

Необходимые для работы эфиры тиофенового ряда были синтезированы нами действием соответствующих алкоголятов на хлорметильные производные тиофена и его гомологов *. Из 2-метил-5-трет. бутил и 2,5-ди-трет. бутилтиофенов были получены в описанных ниже условиях, соответственно 3,4-бис-(хлорметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофен (I) и 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-ди-трет. бутилтиофен (II). Следует отметить, что хлорметилирование указанных 2,5-диалкилзамещенных тиофена в свободные β-положения происходит без осложнений и продукты хлорметилирования получаются с сравнительно хорошими выходами. Из хлоридов (I) и (II) действием метилата натрия в избытке абсолютного метанола были получены 3,4-бис-(метоксиметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофен (III) и 3,4-бис-(метоксиметил)-2,5-ди-трет. бутилтиофен (IV) с выходами, достигающими

(I) 3,4-бис-($ClCH_2$)-2-CH_3-5-$C(CH_3)_3$-тиофен (II) 3,4-бис-($ClCH_2$)-2,5-ди-$C(CH_3)_3$-тиофен

(III) 3,4-бис-(CH_3OCH_2)-2-CH_3-5-$C(CH_3)_3$-тиофен (IV) 3,4-бис-(CH_3OCH_2)-2,5-ди-$C(CH_3)_3$-тиофен

* Этим способом эфир ряда тиофена впервые получили Карис и Мак-Кузик [7].

$C_4H_3S-CH_2OCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (V)

$C_4H_3S-CH_2OCH_2CH_2-C_4H_2S-CH_3$ (VI)

$CH_3-C_4H_2S-CH_2-CH_2OH$ (VII)

80—95%. Этим же путем из 2-тенилхлорида и изоамилового спирта мы синтезировали ранее не известный 2-тенилизоамиловый эфир (V).

Для получения высших алифатических эфиров с достаточно длинной цепью атомов углерода значительный интерес представляют такие эфиры, которые образованы спиртами лишь тиофенового ряда. В этом случае открывается возможность использовать ароматический характер не одного, а по меньшей мере двух тиофеновых ядер. Необходимые для этой цели спирты могут быть синтезированы, исходя из тиофена и его замещенных, например действием окиси этилена на соответствующие магнийорганические или литийорганические соединения [8]. Один эфир (VI) указанного типа был нами получен конденсацией 2-тенилхлорида с β-(5-метил-2-тиенил)этанолом (VII). При этом, как и в предыдущих случаях, пришлось взять избыток спирта, так как уменьшение количества его до количества, отвечающего эквимолекулярным отношениям, ведет к резкому падению выхода эфира.

Исследование действия никеля Ренея на перечисленные эфиры * показало, что во всех случаях, исключая тот, в котором атом серы экранирован двумя трет. бутильными группами [эфир (IV)], последняя элиминируется в очень мягких условиях (среда) диэтиловый эфир) и за сравнительно короткий промежуток времени, иногда не превышающий 15 *мин*. Этим путем из эфиров (III) и (V) были получены соответственно 1,4-диметоксиметил-2-этил-3-неопентилбутан (VIII) и н. амилоизоамиловый эфир (IX); из 3,4-бис-(метоксиметил)-2,5-ди-трет. бутилтиофена (IV) не удается получить соответствующего разомкнутого эфира, даже при кипячении в течение 17 *ч*. Напротив того, α-(2-тиенил)-β′-(5-метил-2-тиенил) метилэтиловый эфир (VI), молекула которого заключает два тиофеновых ядра, расщепляется без осложнений, образуя н.амил-н.гептиловый эфир (X)

$CH_3-O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-CH(CH_2-C(CH_3)_3)-CH_2-O-CH_3$ (VIII)

$CH_3-(CH_2)_4O(CH_2)_2-CH(CH_3)_2$ (IX)

$CH_3-(CH_2)_4-O-(CH_2)_6-CH_3$ (X)

В свете полученных данных представляло интерес исследовать действие никеля Ренея на ацетали тиофенового ряда. Последние, хотя и несут скрытую альдегидную функцию, формально имеют две С—О—С-связи, и с этой точки зрения могли быть включены в круг нашего исследования. В качестве исходных продуктов нам служили диэтиловые ацетали 2-тиофенальдегида(XI) и 5-н. бутил-2-тиофенальдегида (XII). При действии скелетного никеля из ацеталя (XII) мы получили смесь продуктов, перегоняющуюся в пределах 16°. Разгонкой эта смесь была разделена на две фракции, из которых первая представляла собой этил-н. нониловый

* В литературе описан лишь единственный пример гидрогенолиза эфира ряда тиофена над никелем Ренея [9].

эфир (XIII) с примесью некоторого количества диэтилацеталя н. нонилового альдегида (XIV). Вторая фракция в основной своей массе состояла из этого ацеталя (XIV) и небольшого количества эфира (XIII).

$$n\text{-}C_4H_9\text{-}C_4H_2S\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \ \text{(XII)} \rightarrow CH_3(CH_2)_8OC_2H_5 \ \text{(XIII)} + CH_3(CH_2)_7CH(OC_2H_5)_2 \ \text{(XIV)}$$

Хотя данные анализа были не вполне удовлетворительными, можно полагать, что природа соединений, составляющих эти смеси, именно такова, как здесь указано. Содержание ацеталя (XIV) в этой фракции, определенное осаждением его в кислой среде в виде 2,4-динитрофенилгидразона нонилового альдегида (XV), достигало 95—99%. Элементарный анализ 2,4-динитрофенилгидразона соответствовал вычисленным для (XV) данным, но плавился этот гидразон на 7° выше, чем указано в литературе [8]. Ацеталь (XI) дал диэтилацеталь н. валерианового альдегида (XVI), из которого был получен 2,4-динитрофенилгидразон, по составу отвечающий 2,4-динитрофенилгидразону н. валерианового альдегида, однако и в этом случае наблюдаемая температура плавления превышала указанную в литературе [11] на 10°.

Данные, полученные при исследовании действия никеля Ренея на указанные два ацеталя, не дают еще полной картины существующих здесь отношений, однако они позволяют рассчитывать на то, что, соблюдая определенные условия, можно будет получать разнообразные ацетали и, следовательно, алифатические альдегиды из альдегидов тиофенового ряда. Работа в этом направлении нами продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Тенилизоамиловый эфир (V). К раствору 3,8 *г* (0,165 *мол*) металлического натрия в 75 *мл* сухого изоамилового спирта прибавлено по каплям (в течение 15—20 *мин*) при перемешивании 20 *г* (0,16 *мол*) 2-тенилхлорида. После этого содержимое колбы нагревалось в течение 3 *ч* на кипящей водяной бане. По охлаждении к смеси добавлено 150 *мл* воды и затем она была проэкстрагирована эфиром. Эфирный слой промыт водой, высушен над безводным сернокислым магнием. Остаток после отгонки эфира и избытка изоамилового спирта разогнан в вакууме (16 *мм*): фракция I, т. кип. до 108°; 0,3 *г*; фракция II, т. кип. 109—110°; 22,1 *г*; остаток 1,1 *г*.

При повторной разгонке фракции II получено 21 *г* эфира с т. кип. 112—113° (17 *мм*), выход 77%; n_D^{20} 1,4920; d_4^{20} 0,9908; найдено *MR* 53,96, вычислено *MR* 54,15

Найдено %: C 65,30; 65,07; H 8,37; 8,53
$C_{10}H_{16}OS$. Вычислено %: C 65,17; H 8,75

3,4-Бис-(хлорметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофен (II). В смесь 35 *г* 36%-ного формалина и 150 *мл* ледяной уксусной кислоты в течение 40 *мин* пропускался сильный ток хлористого водорода. Когда насыщение закончилось и температура смеси упала до 43°, в нее при сильном размешивании постепенно было введено 16,5 *г* (0,11 *мол*) 2-метил-5-трет.бутилтиофена. Для завершения реакции пропускание хлористого водорода и размешивание продолжалось еще час. Затем продукт реакции был вылит в 500 *мл* ледяной воды и проэкстрагирован бензолом. Экстракт промыт водой и высушен хлористым кальцием. Остаток после отгонки бензола перегнан в вакууме (7 *мм*): фракция I, т. кип. до 140°; 0,8 *г*; фракция II, т. кип. 141—146°; 18,2 *г*; остаток 2,8 *г*.

Повторная разгонка фракции II дала 17,6 *г* бесцветного вязкого вещества с т. кип. 137—139° (7 *мм*); выход 67%; n_D^{20} 1,5515; d_4^{20} 1,1895; найдено *MR* 67,45; вычислено *MR* 66,96

Найдено %: C 52,86; 53,04; H 6,56; 6,44
$C_{11}H_{16}SCl_2$. Вычислено %: C 52,60; H 6,41

3,4-Бис-(метоксиметил)-2-метил-5 трет.бутилтиофен (III). К раствору алкоголята, полученного растворением 4 *г* (0,17 *мол*) металлического натрия в 60 *мл* сухого метанола, постепенно прибавлено 16,5 *г* (0,107 *мол*) 3,4-бис-(хлорметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофена, полученного указанным выше путем. Содержимое колбы кипятилось в течение 3 *ч* на водяной бане и было оставлено на ночь. Затем смесь вылита в 200 *мл* воды и проэкстрагирована эфиром; эфирный экстракт промыт водой, высушен над сернокислым магнием; эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме (7 *мм*): фракция I, т. кип. до 127°; несколько капель; фракция II, т. кип. 128—130°,14,6 *г*; остаток 0,4 *г*.При повторной разгонке фракция II перегонялась при той же температуре. Получено 14 *г* бесцветной вязкой жидкости; выход 97%; n_4^{20} 1,5070; d_D^{20} 1,0253; найдено *MR* 70,19; вычислено *MR* 69,65

Найдено %: C 64,16; 64,41; H 9,21; 9,26; S 13,07; 12,98
$C_{13}H_{22}OS$. Вычислено %: C 64,42; H 9,15; S 13,22

3,4-Бис-(метоксиметил)-2,5-ди-трет.бутилтиофен (IV). Получен путем смешения растворов 5 *г* металлического натрия в 50 *мл* абсолютного метанола с 18 *г* (0,06 *мол*) 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-ди-трет.бутилтиофена в 60 *мл* абсолютного метанола и последующим кипячением смеси с обратным холодильником в течение 4 *ч*. После дальнейшей обработки (см. выше) продукт разогнан в вакууме (7 *мм*): фракция I, т. кип. до 137°; 0,1 *г*; фракция II, т. кип. 137—142°; 15,3 *г*; остаток 0,9 *г*.

Повторная разгонка фракции II дала 14,5 *г* продукта, представляющего собой бесцветную маслянистую жидкость с т. кип. 139—141° (6 *мм*); выход 79%; n_D^{20} 1,5058; d_4^{20} 1,0072; найдено *MR* 83,68; вычислено *MR* 83,50

Найдено %: C 67,90; 68,01; H 9,98; 9,99; S 11,08; 11,25
$C_{16}H_{28}O_2S$. Вычислено %: C 67,56; H 9,92; S 11,11

β-(5-метил-2-тиенил)этанол (VII). К н. бутиллитию, приготовленному из 12,5 *г* лития в 800 *мл* абсолютного эфира при непрерывном размешивании, прибавлено 49 *г* (0,5 *мол*) 2-метилтиофена; температура смеси поддерживалась в пределах 0—4°. Затем охладительная баня удалена, и в смесь, нагретую до 25°, введено по каплям при размешивании 24,2 *г* (0,55 *мол*) окиси этилена, растворенной в 60 *мл* сухого эфира. После этого смесь вылита в ледяную воду, проэкстрагирована эфиром, экстракт промыт водой, высушен над сульфатом магния и эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме (19 *мм*): фракция I, т. кип. до 119°, 1,6 *г*; фракция II, т. кип. 119—120, 49,8 *г*; остаток 1 *г*.

Повторная разгонка фракции II дала 48,2 *г* бесцветного продукта с т. кип. 95—96°(7 *мм*); выход 68%; n_D^{20} 1,5364; d_4^{20} 1,0988; найдено *MR* 40,41; вычислено *MR* 39,96

Найдено %: C 58,96; 59,28; H 7,12; 7,31; S 22,16; 22,56
$C_7H_{10}OS$. Вычислено %: C 59,12; H 7,08; S 22,54

α-Нафтилуретан после двукратной перекристаллизации из н. гексана плавится при 112,5—113,5° (бесцветные изгольчатые кристаллы)

Найдено %: N 4,58; 4,41
$C_{18}H_{17}O_2NS$. Вычислено %: N 4,49

α-(2-Тиенил)-β'-(5-метил-2-тиенил)метилэтиловый эфир (VI). К 47 *г* (0,33 *мол*) β-(5-метил-2-тиенил-) этанола, полученного по вышеуказанному методу, прибавлено 3,7 *г* (0,16 *мол*) металлического

натрия. Для завершения реакции смесь нагревалась в течение 2 *ч* при температуре 150—160° и была оставлена до следующего дня. К полученной смеси прибавлено 50 *мл* сухого толуола, а затем при 120° в течение часа, по каплям, при размешивании, 20 *г* (0,15 *мол*) 2-хлорметилтиофена. После этого нагревание продолжалось еще в течение 2 *ч*, и смесь оставлена до следующего дня. После дальнейшей обработки полученный продукт разогнан в вакууме (6 *мм*): фракция I, т. кип. до 90°; 1,1 *г*; фракция II, т. кип. 90—95°, 21,5 *г* [исходный спирт (VII)]; фракция III, т. кип. 96—155°; 1,6 *г*; фракция IV, т. кип. 156—157°; 28,3 *г*; остаток 3,6 *г*.

При повторной разгонке фракции IV получено 27 *г* продукта с т. кип. 139—140° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5710; d_4^{20} 1,1563; найдено *MR* 67,73; вычислено *MR* 67,51

Найдено %: C 60,43; 60,34; H 6,02; 6,02; S 27,09; 26,60
$C_{12}H_{14}OS_2$. Вычислено %: C 60,46; H 5,91; S 26,90

Диэтилацеталь-2-тиофенальдегида (XI). Получен по методу Арбузова и Кляйзена [12, 13]. К смеси 10,8 *г* (0,1 *мол*) тиофенальдегида, 16,3 *г* (0,11 *мол*) ортомуравьиного эфира и 13,8 *г* абсолютного этанола прибавлена капля концентрированной соляной кислоты. При этом температура возросла до 28°. Смесь кипятилась с обратным холодильником в течение 3 *ч* и затем быстро охлаждена ледяной водой. Кислота нейтрализована несколькими каплями 0,5 *N* спиртового едкого кали. Спирт и этилформиат отогнаны, и остаток перегнан при обычном давлении. Собрана фракция с т. кип. 214—219°, 15,4 *г*. Остаток 0,45 *г*. Продукт вновь перегнан при 14 *мм*; фракция I, т. кип. до 96°; 0,4 *г*; фракция II, т. кип. 96—98°, 14,9 *г*; n_D^{20} 1,4980, что совпадает с данными, приведенными Гришкевич-Трохимовским [14].

Диэтилацеталь 5-н. бутил-2-тиофенальдегида (XI). Получен вышеописанным методом из 11 *г* (0,35 *мол*) 5-н.бутил-2-тиофенальдегида. При разгонке продукта реакции в вакууме получены фракции: фракция I, т. кип. до 135° (5 *мм*); 1,2 *г*; фракция II, т. кип. 114—116° (5 *мм*); 12 *г*; остаток в колбе ~1 *г*.

Повторная разгонка фракции II при остаточном давлении 5 *мм* дала 11,4 *г* ацеталя с т. кип. 109—110°; n_D^{20} 1,4840; найдено *MR* 69,72; вычислено *MR* 69,64

Найдено %: C 64,88; 64,77; H 9,22; 9,23; S 12,87; 12,91
$C_{13}H_{22}O_2S$. Вычислено %: C 64,44 H 9,15; S 13,23

н. Амилизоамиловый эфир (IX). 9 *г* (0,05 *мол*) тенилизоамилового эфира, 500 *мл* серного эфира и 45 *г* никеля Ренея, приготовленного по методу Адкинса и Биллика [15], нагревались при размешивании с обратным холодильником в течение 15 *мин*. По истечении указанного времени проба на серу была отрицательной. Никель отфильтрован и несколько раз промыт эфиром, фильтрат высушен над сульфатом магния, эфир отогнан, остаток перегнан при обыкновенном давлении: фракция I, т. кип. 172°, несколько капель; фракция II, т. кип. 173—195°; 5,2 *г*; остаток 0,9 *г*.

При повторной разгонке получено 4,7 *г* эфира с т. кип. 173—174,5°; выход 61%; n_D^{20} 1,4190; d^{20}_4 0,7860; найдено *MR* 49,79; вычислено *MR* 50,02

Найдено %: C 76,01; 75,91; H 14,01; 13,77
$C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: C 75,87; H 13,94

1,4-Диметокси-2-этил-3-неопентилбутан (VIII). Получен нагреванием раствора 10 *г* (0,04 *мол*) 3,4-бис(метоксиметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофена в 600 *мл* эфира с 50 *г* никеля Ренея. В этом случае обессеривание закончилось через 1,5 *ч*. При разгонке продукта в вакууме (31 *мм*) получено: фракция I, т. кип. до 131°; 0,15 *г*; фракция II, т. кип. 134—137°, 5,5 *г*; остаток 0,9 *г*.

Повторная перегонка фракции II над металлическим натрием дала

4,98 *г* эфира с т. кип. 123—125° (28 *мм*), выход 56%; n_D^{20} 1,4111; d_4^{20} 0,8711; найдено *MR* 65,61; вычислено *MR* 65,50

Найдено %: C 72,40; H 12,70
$C_{13}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 72,16; H 13,00

н.Амил-н.гептиловый эфир(X). Получен путем кипячения с обратным холодильником и при размешивании в течение 8 *ч* 10 *г* (0,04 *мол*) α-(2-тиенил)-β′-(5-метил-2-тиенил)-метилэтилового эфира в 600 *мл* серного эфира с 50 *г* никеля Ренея. Перегонкой продукта в вакууме (40 *мм*) получено: фракция I, т. кип. до 126°: 0,4 *г*; фракция II, т. кип. 126—128°; 4,4 *г*; остаток 0,9 *г*

При повторной разгонке фракции II получено 3,9 *г* эфира с т. кип. 87—88°(10*мм*); выход 50%; n_D^{20} 1,4200; $d^{20}{}_4$ 0,7965; найдено *MR* 59,20; вычислено *MR* 59,26

Найдено %: C 77,31; 77,10; H 13,93; 13,95
$C_{12}H_{26}O$. Вычислено %: C 77,34; H 14,06

Диэтилацеталь н.валерианового альдегида (XVI). 9 *г* (0,05 *мол*) 2-тиофенальдегиддиэтилацеталя в 500 *мл* серного эфира и 45 *г* никеля Ренея нагревались с обратным холодильником в течение 8 *ч*. При этом через каждые 2 *ч* производилась качественная проба на содержание серы. К концу указанного периода времени она была отрицательной. Катализатор отфильтрован, промыт эфиром, фильтрат высушен над сернокислым магнием. Эфир отогнан и остаток перегнан при обыкновенном давлении. Получено: фракция I, т. кип. 115—161°; 0,9 *г*, фракция II, т. кип. 162—166°; 4,9 *г*; остаток 1 *г*.

При повторной разгонке фракции II получено 3,8 *г* (50%) диэтилацеталя н. валероальдегида с т. кип. 162,5—163,5; n_D^{20} 1,4021; $d^{20}{}_4$ 0,8304; найдено *MR* 47,00; вычислено *MR* 47,05

Найдено %: C 67,57; 67,55; H 12,38, 12,66
$C_9H_{22}O_2$. Вычислено %: C 67,45; H 12,58

По литературным данным [16], диэтилацеталь (XVI) был получен с 48%-ным выходом из н. бутилмагнийбромида и этилового эфира ортомуравьиной кислоты.

2,4-Динитрофенилгидразон. Из ацеталя (XVI) получен прибавлением его в количестве 0,4 *г* к раствору 1 *г* 2,4-динитрофенилгидразина в 240 *мл* 2 *N* раствора соляной кислоты. Смесь быстро помутнела и вскоре выпал 2,4-динитрофенилгидразон валерианового альдегида. Осадок отфильтрован, промыт 2 *N* раствором соляной кислоты и водой; после двукратной перекристаллизации из спирта и петролейного эфира он плавился при 107—108°; литературные данные т. пл. 98° [11]

Найдено %: N 21,17; 20,88
Вычислено %: N 21,04

Действие никеля Ренея на диэтилацеталь 5-н.бутил-2-тиофенальдегида. 9 *г* ацеталя 5-н.бутил-2-тиофенальдегида, 500 *мл* серного эфира и 45 *г* никеля Ренея нагревались с обратным холодильником в течение 3 *ч*. Затем никель отфильтрован и промыт эфиром, эфир отогнан. Остаток перегнан в вакууме при 10 *мм*. Получено 4,7 *г* продукта, перегоняющегося в интервале 92—108°. При фракционировании получено: фракция I, т. кип. 92—97°; 0,87 *г*; фракция II, т. кип. 98—105°; 0,3; фракция III, т. кип. 105—108°; 3,03 *г*.

По данным анализа фракция I близка по своему составу к нонилэтиловому эфиру

Найдено %: C 76,15; 76,11; H 13,0,9; 14,14
$C_{11}H_{24}O$ Вычеслено %; C 76,74 H 13,95

Анализ фракции III подходит к ацеталю нонилового альдегида

Найдено %: C 72,64; 72,84; H 13,00; 12,86
$C_{13}H_{28}O_2$. Вычислено %: C 72,12; H 13,04

Из пробы фракции III приготовлен 2,4-динитрофенилгидразон; после трех перекристаллизаций из спирта т. пл. 106—106,5°; литературные данные т. пл. 100° [10].

Найдено %: N 17,40; 17,38
$C_{15}H_{22}N_4O_4$. Вычислено %: N 17,38

ВЫВОДЫ

1. Действием алкоголятов натрия на хлорметильные производные тиофена получены простые эфиры: 2-тенилизоамиловый, 3,4-бис-(метоксиметил)-2-метил-5-трет. бутилтиофен, 3,4-бис-(метоксиметил)-2,5-ди-трет. бутилтиофен, α-(2-тиенил)-β′-(5-метил-2-тиенил)метилэтиловый эфир.

2. Показано, что при действии никеля Ренея на простые эфиры ряда тиофена расщепляется связь C—S, причем образуются простые эфиры алифатического ряда.

3. Получены следующие простые эфиры: н. амилизоамиловый, н. амил-н. гептиловый и 1,4-диметоксиметил-2-этил-5-неопентилбутан.

4. Предварительные опыты по действию никеля Ренея на ацетали ряда тиофена позволяют сделать заключение о возможности сохранения ацетальной группировки при одновременном элиминировании серы.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб и Б. П. Фабричный, ДАН **100**, 461 (1955).
2. Я. Л. Гольдфарб и П. А. Константинов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 992.
3. Я. Л. Гольдфарб и М. А. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 570.
4. Buu-Hoi, C. r. **239**, 1224 (1954).
5. G. M. Badger, Chem. a. Ind. 308 (1954).
6. E. M. Van Duzee, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc. **57**, 147 (1935).
7. T. L. Cairns, Bc McKusick, J. Org. Chem. **15**, 790 (1950).
8. Л. Я. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, ЖОХ **25**, 1373 (1955).
9. J. Sice, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3697 (1953).
10. H. H. Strain, J. Am. Chem. Soc. **57**, 758 (1935).
11. C. F. H. Allen, J. Am. Chem. Soc. **52**, 2955 (1930).
12. A. E. Арбузов, ЖРХО **40**, 637 (1908).
13. L. Klaisen, Ber. **40**, 3906 (1907).
14. E. Гришкевич-Трохимовский, ЖРХО **43**, 204 (1911).
15. H. Adkins, Hb. Billica, J. Am. Chem. Soc. **70**, 695 (1948).
16. H. Seifert, C. A. **44**, 2911 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

А. В. БОГДАНОВА и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ УГЛЕРОДОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИАТОРОВ

Предлагаемое сообщение является продолжением исследования условий взаимодействия простых виниловых эфиров с CCl_4. В литературе описано (1), что винилбутиловый и винилэтиловый эфиры под влиянием перекиси бензоила реагируют с CCl_4, образуя 1,1,1,3-тетрахлорпропиловые эфиры. В предыдущем сообщении [2] нами показано распространение этой реакции на винилариловые эфиры и указаны условия, при которых возможно образование полимерных продуктов присоединения простых виниловых эфиров к CCl_4 под влиянием перекиси бензоила.

Нас интересовало влияние и других вызывающих радикальные превращения средств на эту реакцию, а также сравнение активности различных простых виниловых эфиров в этом процессе в зависимости от инициатора. Кроме перекиси бензоила, вызывающей активацию простых виниловых эфиров, известно применение 2,2′-динитрила азоизомасляной кислоты в реакциях полимеризации [3,4] и в реакциях присоединения сероводорода [5], но указанные реакции сопровождались или малым выходом конечного продукта или требовали многочасового нагревания реакционной смеси. Действие динитрила в изучаемой реакции было испытано на одном примере, для получения продукта эквимолекулярного присоединения [6, 7]. Другие радикальные инициаторы и факторы реакций полигалоидметанов были испытаны лишь на олефинах. Так, известно, что взаимодействие CBr_4 с олефинами может быть инициировано облучением [8, 9]. Обследуя различные олефины в этих реакциях, авторы [9] нашли, что взаимодействие стирола с CBr_4 может протекать и под влиянием видимого света, в то время, как для присоединения CCl_4 к олефинам требуется облучение ультрафиолетвым светом. В том и другом случаях были выделены продукты как мономерного присоединения, так и полимерные продукты. Известно также применение Pt на угле как активатора радикальной реакции $SiCl_4$ с бутадиеном [10], приводящей к образованию кротилтрихлорсилана.

Настоящее сообщение посвящено исследованию влияния температуры и ультрафиолетового света, а также 2,2′-динитрила азоизомасляной кислоты и платины на взаимодействие простых виниловых эфиров с CCl_4 и изучению условий и продуктов распада 1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфиров. Реакции простых виниловых эфиров, протекающие под влиянием перечисленных инициаторов, сопровождаются образованием продуктов как мономолекулярного присоединения, так и полимерных продуктов, и являются свободно-радикальными цепными реакциями. Течение этих реакций можно представить в виде схем, аналогичных приписываемым взаимодействию олефинов с полигалоидметанами [11, 12]. Вначале, под

влиянием инициатора, CCl_4 образует свободный радикал, который вызывает дальнейшее превращение:

$$CCl_4 \rightarrow \dot{C}Cl_3 + Cl \quad (1)$$

$$\dot{C}Cl_3 + CH_2 = CH - OR \rightarrow CCl_3 - CH_2 - \dot{C}H - OR. \quad (2)$$

$$CCl_3 - CH_2 - \dot{C}H - OR + CCl_4 \rightarrow CCl_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CHCl}} + \dot{C}Cl_3. \quad (3)$$

Образование полимерного продукта может протекать путем реакций:

$$CCl_3 - CH_2 - \dot{C}H - OR + CH_2 = CH - OR \rightarrow CCl_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \dot{C}H - OR \quad (4)$$

и т. д. до

$$CCl_3 - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} - (- CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CH}} -)_n - CH_2 - \underset{\displaystyle OR}{\underset{|}{CHCl}} \quad (5)$$

Изучение условий взаимодействия простых виниловых эфиров с CCl_4 показало, что винилалкиловые и винилциклогексиловый эфиры взаимодействуют с CCl_4 под влиянием нагревания, образуя продукты мономолекулярного присоединения или полимерные продукты, в зависимости от исходного отношения взятых в реакцию веществ. Так, винилбутиловый эфир и CCl_4, перед самым опытом подвергнутые очистке от следов перекисных соединений, были запаяны в ампулу, предварительно промытую в течение 20 *мин* лишенным кислорода азотом. Ампула нагревалась до 90° в течение 3 *ч*, после чего перегонкой реакционной смеси был выделен 1,1,1,3-тетрахлорпропилбутиловый эфир (26% от теорет.) и полимерный продукт, содержащий хлор. Применение динитрила и Pt на угле, а также ультрафиолетового облучения в сочетании с нагреванием значительно повышает выход конечных продуктов.

Тетрахлорпропилциклогексиловый эфир при перегонке распадается с выделением HCl, трихлораллилциклогексилового эфира и в некоторых случаях с образованием дициклогексилового ацеталя дихлоракролеина. Эти продукты всегда сопровождали образование тетрахлорпропилциклогексилового эфира. Полимерные продукты, полученные из виниловых эфиров и CCl_4 под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты, были аналогичны полимерам, полученным под влиянием ультрафиолетового света или перекиси бензоила. Все они содержали хлор и не содержали азот, в противоположность поливинилфениловому [3] и поливинилциклогексиловому [4] эфирам, полученным под влиянием динитрила и содержащим в молекуле радикал инициатора. Химизм этих реакций сводится к тому, что перекись бензоила и динитрил вызывают образование радикала $\dot{C}Cl_3$, дающего начало полимеризации. В отсутствие CCl_4 полимеризация под влиянием, например, динитрила, начинается с присоединения к двойной связи винилового эфира динитрильного радикала

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ \quad\diagdown \\ \qquad \dot{C} \\ \quad\diagup\ | \\ CH_3 \quad CN \end{array}$$

Тетрахлорпропиловые и трихлораллиловые эфиры, устойчивые при хранении в отсутствие влаги продукты, при нагревании распадаются с выделением HCl по схеме:

$$CCl_3 - CH_2 - CHCl - OR \rightarrow CCl_2 = CH - CHCl - OR + HCl \quad (6)$$

и в более жестких условиях

$$CCl_2 = CH - CHCl - OR \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + RCl \quad (7)$$

Трихлораллиловые эфиры гидролизуются подобно тетрахлорпропиловым эфирам [3]

$$CCl_2 = CH - CHCl - OR + H_2O \rightarrow CCl_2 = CH - CHO + ROH + HCl, \quad (8)$$

образуя дихлоракролеин, выделяемый с хорошим выходом.

Распад тетрахлорбутилового эфира протекает легко и в зависимости от температуры дает продукты различной глубины расщепления (уравнения 6 и 7). Тетрахлорпропилфениловый эфир гладко распадается с образованием трихлораллилового эфира при 160—170°; в более жестких условиях этот распад протекает глубже, а образующийся при этом дихлоракролеин, по-видимому, образует продукты конденсации с фенольным остатком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие винилбутилового, винилциклогексилового и винилфенилового эфиров с четыреххлористым углеродом под влиянием различных инициаторов

Навеска (от 10 до 60 *г*) винилового эфира и соответственное количество CCl_4, в зависимости от исходного отношения компонентов, помещались в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником. Если реакцию проводили в присутствии какого-либо инициатора, то в колбу помещалась навеска последнего (0,5% — двухпроцентной Pt на угле или 2% динитрила азоизомасляной кислоты по отношению к взятому эфиру). Если реакция проводилась под влиянием ультрафиолетовых лучей, то реакционная колба облучалась кварцевой лампой в течение всего периода реакции. При перемешивании смеси колба нагревалась на масляной бане до температуры 85—90°, при которой обычно начиналась реакция, продолжавшаяся 3 *ч*. После охлаждения колбы реакционная смесь отфильтровывалась (в случае применения Pt), от нее отгонялся избыток CCl_4 или винилового эфира, а остаток фракционировался в вакууме. При проведении реакции в ампулах исходные вещества запаивались в ампулу, которая в предохранительном металлическом патроне нагревалась на водяной бане в течение 3 *ч*.

Результаты самых характерных опытов приведены в табл. 1. Выделенные продукты имели константы, совпадающие с описанными ранее (табл. 2).

Из неперегоняющегося в вакууме остатка или из продукта-сырца переосаждением [2] выделялся полимер, представляющий собой продукт присоединения CCl_4 к виниловому эфиру; после сушки в вакуум-эксикаторе он анализировался.

Полимерный продукт присоединения винилбутилового эфира и CCl_4, полученный при нагревании в ампуле, имел следующий состав: C 68,98; 68,83%; H 11,42; 11,51%; Cl 2,73; 2,79%. По составу полученный полимер близок к полимеру, полученному ранее [2] под влиянием перекиси бензоила, и содержит ~40 молекул винилбутилового эфира на молекулу CCl_4.

2. Термический распад 1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфиров

1) Распад 1,1,1,3-тетрахлорпропилфенилового эфира. 35 *г* свежеперегнанного тетрахлорпропилфенилового эфира нагревали в слабом токе сухого азота в колбе с дефлегматором, соединенным с холодильником. К холодильнику присоединялась охлаждаемая льдом змеевиковая ловушка и две склянки Ивицкого с дистиллированной водой для поглощения HCl. Колбу нагревали на сплаве Вуда, температура которого поддерживалась в пределах 160—170°, в течение 4 *ч*. После охлаждения темный продукт фракционировали в вакууме:

Фр. I, т. кип. 100—107° (2 *мм*);	25,5 *г*
Фр. II, т. кип. 107—110° (2 *мм*);	6,8 *г*
Остаток	0,7 *г*

Таблица 1

№ опыта	Исходный виниловый эфир	Молярное отношение в.э. : CCl_4	Инициатор	Температура реакции в °С	Выход продуктов: 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропил эфира в % от теорет.	продукт полимерного присоединения в % к исх. смеси
1	Винилбутиловый эфир	1 : 3	—	92	26,4	3,0
2		1 : 6	—	82	50,0	1,4
3		6 : 1	—	90 (в амп.)	—	89,0
4		1 : 3	Ультрафиолет. свет	82	87,3	2,5
5		1 : 3	Динитрил	92	90,6	2,3
6		6 : 1	»	95	—	42,7*
7		1 : 3	Pt на угле	82	94,5	2,0
8	Винилциклогексиловый эфир	1 : 3	—	90	21,4	14,1**
9		6 : 1	—	85	—	18,0
10		1 : 3	Ультрафиолет. свет	90		
11		1 : 3	Динитрил	85	54,0	5,1***
12		6 : 1	»	80	—	53,3
13		1 : 3	Pt на угле	86	32,5	5,8****
14	Винилфениловый эфир	1 : 3	Ультрафиолет. свет	93	66,4	2,7
15		6 : 1	»	115	13,6	8,0
16		1 : 3	Динитрил	93	87,0	3,7
17		6 : 1	»	90 (в ампуле)	—	16,4*****

* Кроме того, выделено 24,8% винилбутилового эфира и 9,3 от теорет. дибутилового ацеталя трихлорпропионового альдегида.

** Кроме того, выделено 8% винилового эфира циклогексанола и 16% от теорет. дициклогексилового ацеталя дихлоракролеина.

*** Возвращено 16% винилового эфира циклогексанола.

**** Выделено также 4,6% винилового эфира и 30% от теорет. дициклогексилового ацеталя дихлоракролеина.

***** Возвращено 69% винилфенилового эфира.

Таблица 2

Эфир	Т. кип. в °С (р в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Литературные источники
1,1,1,3-Тетрахлорпропилбутиловый	73,5—74 (1)	1,4690	1,2615	[1,2]
1,1,1,3-Трихлораллилциклогексиловый	111—112° (2)	1,5000	1,2405	[13]
1,1,1, 3-Тетрахлорпропилфениловый	146—147° (12)	1,5430	1,3969	[2]

Фр. I после двукратной перегонки имела следующие константы: т. кип. 97—97,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5500; d_4^{20} 1,3647; найдено *MR* 55,43; вычислено для $C_9H_7OCl_3F_4$ *MR* 55,94 и представляла собой 1,1,3-трихлораллилфениловый эфир, выход 84% от теорет.

Найдено %: C 44, 26; 44, 35; H 2, 95; 2 96: Cl 45 10; 45, 30
$C_9H_7OCl_3$. Вычислено %: C 45, 48; H 2, 97; Cl 44, 75

Фр. II представляла собой тетрахлорпропилфениловый эфир с т. кип. 109—110° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5432.

2) В результате нагревания 10 *г* тетрахлорпропилфенилового эфира до 200° в течение 4 *ч* было собрано 2,5 *г* HCl и 7,1 *г* смолистого остатка, содержащего хлор и нерастворимого в обычных органических растворителях.

3) Распад 1,1,1,3-тетрахлорпропилбутилового и 1,1,1,3-тетрахлорпропилэтилового эфиров. Термический распад тетрахлорпропилбутилового и тетрахлорпропилэтилового эфиров проводился в описанных выше условиях. В табл. 3 показаны результаты опытов распада тетрахлорпропилбутилового эфира, проведенных при разных температурах.

Таблица 3

Температура распада в °С	Выход в % от теорет.			Смолистый остаток; выход в % на исх. эфир
	1, 1, 3-трихлораллилбутил. эфира	C_4H_9Cl	дихлоракролеина	
130—135	89,7	8,2	—	1,2
200—230	16,0	50,2	29,6	13,5

Константы выделенных продуктов распада: 1,1,3-трихлораллилбутиловый эфир: т. кип. 117—118° (22 *мм*); n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,2102; найдено *MR* 50,48; вычислено для $C_7H_{11}OCl_3F$ *MR* 50,30. Литературные данные: т. кип. 97—98° (11 *мм*); $n_D^{17,5}$ 1,475; $d_4^{17,5}$ 1,217 [1]. Дихлоракролеин: т. кип. 57° (49 *мм*); n_D^{20}1,5050; d_4^{20} 1,4277; найдено *MR* 25,95; вычислено для $C_3H_2OCl_2F$ *MR* 25,24. Литературные данные: т. кип. 124—125°; n_D^{20} 1,5067 [1,7]. 1,4-Динитрофенилгидразон полученного дихлоракролеина плавился при 163°. Хлористый бутил: т. кип. 77,5—78°; n_D^{20} 1,4025; d_4^{20} 0,8975. Остаток содержал 11,5% Cl.

Подобным же образом при нагревании распадался тетрахлорпропилэтиловый эфир. Выделенный 1,1,3-трихлораллилэтиловый эфир имел следующие константы: т. кип. 42,6—42,8° (31 *мм*); n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,3982; найдено *MR* 40,36. Вычислено для C_5H_6OClF *MR* 41,07

Найдено %: Cl 56,00; 56,26
$C_5H_7OCl_3$. Вычислено %: Cl 56,15

4) Гидролиз 1,1,3-трихлораллилэтилового эфира. 1,4 *г* трихлораллилэтилового эфира и 15 *мл* воды кипятили с обратным холодильником в течение 1 *ч*. Из гидролизата было выделено 1,2 *г* (92% от теорет.) семикарбазона дихлоракролеина, который после перекристаллизации из кипящего спирта плавился в запаянном капилляре при 166,5° и имел следующий элементарный состав:

Найдено %: C 26,52; 26,48; H 2,88; 2,83
$C_4H_5N_3Cl_2O$. Вычислено %: C 26,39; H 2,77

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия взаимодействия простых виниловых эфиров с CCl_4 под влиянием различных реагентов и факторов, инициирующих реакцию по свободно-радикальному механизму.

2. Доказано, что платина на угле, динитрил азоизомасляной кислоты, а также нагревание и облучение ультрафиолетовым светом являются хорошими инициирующими средствами для получения из простых виниловых эфиров и CCl_4 продуктов мономолекулярного присоединения и полимерных продуктов. Реакции протекают быстро и сопровождаются хорошим выходом конечных продуктов.

3. Винилфениловый эфир в отличие от других обследованных эфиров не взаимодействует с CCl_4 при нагревании и в присутствии Pt.

4. Изучение термического распада 1,1,1,3-тетрахлорпропиловых эфиров показало, что в первую стадию отщепляется атом хлора, стоящий в γ-положении в виде HCl, а получающийся при этом 1,1,3-трихлораллиловый эфир распадается с выделением галоидалкила и в этом отношении ведет себя подобно α-хлорэтилалкиловым эфирам. При этом для фенилового эфира паблюдаются те же особенности, что и при распаде α-хлорэтилфенилового эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.I.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Levas, Ann. Chim. 7, 697 (1952).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверов и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1236.
3. М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 919.
4. М. Ф. Шостаковский Э. С. Шапиро, и Ф. П. Сидельковская, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 368.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева и Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 734.
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 97, № 1, 91 (1954).
7. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, ДАН 99, № 5, 781 (1954).
8. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc. 68, 154 (1946).
9. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc. 69, 1100 (1947).
10. D. Z. Baily, A. N. Pines, Ind. Eng. chem 102, № 2640, 128 (1945).
11. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, Science, 46, № 11, 2363 (1954).
12. R. M. Joyce, W. E. Hanford, J. Harman, J. Am. Chem. Soc. 70, 2529 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 2

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. Н. АВГУЛЬ и А. В. КИСЕЛЕВ

ЭНЕРГИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СИЛ И ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ НА ГРАФИТЕ

В последнее время опубликованы надежные калориметрические данные по теплотам адсорбции Q_α на графитированных сажах для ряда молекул простого строения: Ar [1], Kr [2], N_2 [3] и NH_3 [4]. Кроме того, для этих же молекул были уточнены величины ван-дер-ваальсовых радиусов $r_в$ [5]. В связи с нашими работами по расчетам энергии адсорбции сложных молекул углеводородов и по сопоставлению их с калориметрическими теплотами адсорбции [6, 7] представляло интерес рассчитать энергии адсорбции и для этих веществ и сопоставить их с калориметрическими данными.

Расчет энергии адсорбции аргона и азота на графите был выполнен Баррером [8], вычислившим константу притяжения C по формуле Кирквуда [9], и расстояние между атомом аргона или молекулой азота и графитом r_0 в виде суммы $r_в$ и половины межплоскостного расстояния в графите, равной 1,7 Å. Баррер суммировал взаимодействия атома адсорбата со 100 ближайшими атомами углерода наружной базисной плоскости графита; он сделал расчет для трех различных положений молекулы адсорбата: 1) над центром шестиугольника углеродных атомов, 2) над атомом углерода и 3) над промежутком между соседними атомами углерода. Расчет показал, что наиболее выгодным является первое положение. Естественно ожидать, что при адсорбции атомы или простые молекулы небольших размеров будут занимать преимущественно это наиболее энергетически выгодное положение.

Баррер принял для аргона и азота величины $r_в = 2{,}0$ Å, которые оказались завышенными [5].

В работе [6], вычисляя энергию адсорбции на графите сложных молекул углеводородов, для каждого их звена i мы произвели суммирование энергий взаимодействия о 100 ближайшими атомами объема решетки графита, находящимися на расстоянии $< r' = 8{,}5$ Å, и интегрирование по остальному объему решетки, так что

$$\Phi_i = -C_i\left[\Sigma\left(\frac{1}{r^6} - \frac{1}{2}\frac{r_{0i}^6}{r^{12}}\right) + \frac{\pi\nu}{6(r')^3}\right] = -C_i f(r, r_{0i}),$$

где ν — число атомов углерода в 1 $см^3$ графита. Использованные нами величины ван-дер-ваальсового радиуса $r_в$, поляризуемости α и магнитной восприимчивости χ для адсорбентов указаны в таблице. Соответствующие величины для графита были даны в работе [8].

Таблица

Сопоставление результатов расчета энергии дисперсионных и отталкивательных сил — Φ и начальной дифференциальной теплоты адсорбции $Q_{\alpha=0}$

Адсорбат	$r_в$ в Å	r_0 в Å	$f(r, r_0) \times 10^{-48}$ в $см^{-6}$	$-\chi \times 10^{30}$ в $см^3$	$\alpha \times 10^{24}$ в $см^3$	$C \times 10^{45}$ в $\frac{ккал \cdot см^6}{мол}$	$-\Phi$ в $\frac{ккал}{мол}$	$Q_{\alpha=0}$ в $\frac{ккал}{мол}$
Аргон	1,91	3,61	3,46	32,2	1,63	0,77	2,6	2,6
Криптон	2,01	3,71	3,12	46,5	2,48	1,15	3,6	3,9
Азот	1,75	3,45	3,97	19,9	1,76	0,65	2,6	2,7
Аммиак	1,69	3,39	4,25	27,4	2,26	0,87	3,7	6,2

Расчет был проведен следующим образом. В работе [6] нами была определена зависимость $f(r, r_0)$ от r_0 для положения адсорбированного атома над атомом углерода. Из графика этой зависимости следует, что при $r_0 = 3{,}61$ Å величина $f(r, r_0)$ составляет

$2{,}93 \cdot 10^{45}$ *см*$^{-6}$. Переход к наиболее выгодному положению над центром шестиугольника увеличивает энергию взаимодействия при $r_0 = 3{,}7$ Å, по Барреру [8], на 18%. Допуская, что при новом значении $r_0 = 3{,}61$ Å, это соотношение таково же, получаем для $f(r, r_0)$ при $r_0 = 3{,}61$ Å в наиболее выгодном положении $3{,}46 \cdot 10^{45}$ *см*$^{-6}$. Аналогичным образом величины $f(r, r_0)$ рассчитывались для адсорбции других веществ.

Результаты расчета величин $f(r, r_0)$, C и Φ приведены в таблице. Наряду с этим в таблице приведены опытные данные для дифференциальной теплоты адсорбции, соответствующие началу заполнения монослоя на однородной поверхности графита, $Q_{\alpha=0}$. Обычно в графитированных образцах сажи, с которыми производились калориметрические измерения, оставалась небольшая часть неоднородных мест, поэтому величина Q_α в начальной стадии заполнения для малых величин адсорбции α падала. После того как неоднородные места на поверхности заполнялись, теплота адсорбции становилась близкой к постоянной, а при дальнейшем увеличении заполнения мономолекулярного слоя снова возрастала. Этот рост Q_α обязан уже взаимному притяжению молекул адсорбата в адсорбционном слое. Для определения начальной теплоты адсорбции на однородной поверхности, как и в случае адсорбции углеводородов [6, 7], мы экстраполировали к $\alpha = 0$ среднюю часть кривой $Q_\alpha(\alpha)$, которая соответствует адсорбции на однородной части поверхности *.

Из таблицы видно, что для адсорбции Ar, Kr и N_2 теоретически рассчитанная величина Φ хорошо согласуется с экспериментальной величиной $Q_{\alpha=0}$**.

Большой интерес представляет случай адсорбции на графите полярных молекул аммиака. Из калориметрических данных работы [4] $Q_{\alpha=0} = 6{,}2$ *ккал/мол.* Мы провели по указанной выше схеме расчет энергии дисперсионного и отталкивательного взаимодействия для аммиака, который дал 3,7 *ккал/мол*, т. е., в отличие от неполярных молекул, величину, значительно меньшую $Q_{\alpha=0}$.

В этом случае надо принять во внимание также и индукционные взаимодействия диполя аммиака с атомами углерода решетки графита. Эта задача подробно не решалась, за исключением случаев адсорбции дипольных молекул на металлах, где взаимодействие рассчитывалось по методу зеркального изображения диполя в металле. Поскольку мы трактуем графит как гомеополярную решетку [6, 8] и соответствующим образом ведем расчет адсорбционного потенциала с квантово-механическим учетом дисперсионных взаимодействий, вряд ли оправдано применение простого метода зеркального изображения в этом случае, хотя Жакэ [13] применил этот метод к адсорбции даже на силикагеле. Впредь до разработки более строгого метода, который должен учитывать индукционные взаимодействия диполя адсорбата с каждым из ближайших атомов решетки адсорбента, мы сочли возможным приближенно оценить по методу Жакэ возможную долю, вносимую в энергию адсорбции индукционным взаимодействием. В случае аммиака ($\mu = 1{,}49 \cdot 10^{-18} D$) расчет по формуле Жакэ дает для низких температур 1,8 и для высоких температур 1,2 *ккал/мол.*

Таким образом, эта приближенная оценка указывает на то, что дополнительная энергия индукционного взаимодействия диполя аммиака с графитом составляет, вероятно, около половины энергии дисперсионных и отталкивательных взаимодействий. Учитывая энергию дисперсионных сил притяжения и сил отталкивания, равную по нашему подсчету для аммиака 3,7 *ккал/мол*, мы получаем возможность удовлетворительно объяснить наблюдаемую на опыте величину $Q_{\alpha=0} = 6{,}2$ *ккал/мол.*

Развитие начатых нами в прежних работах [6, 7] расчетов дисперсионных взаимодействий с решеткой графита для неполярных молекул углеводородов и уточнение расчетов индукционных взаимодействий для таких полярных молекул, как аммиак, вода, галоидоводороды, необходимо для вычисления энергии адсорбции сложных молекул спиртов, аминов, галоидопроизводных, полярных углеводородов и т. п. веществ, при адсорбции которых проявляются различные виды взаимодействий с решеткой графита.

ВЫВОДЫ

Проведен расчет энергии адсорбции изолированных атомов и простых неполярных молекул на графите только на основании их электрических, магнитных и геометрических свойств. Результаты теоретического расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными калориметрическими данными.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
25.X.1956

* Это вытекает из данных работы [1], в которой изучалась теплота адсорбции аргона на серии саж, подвергнутых постепенной графитизации. По мере роста графитизации начальный крутой спад на кривой дифференциальной теплоты адсорбции уменьшается, но экстраполяция к $\alpha = 0$ любой из кривых $Q_\alpha(\alpha)$ для графитированных саж приводит к одинаковой величине $Q_{\alpha=0} = 2{,}6$ *ккал/мол.*

** После Баррера расчет энергии адсорбции на графите был проведен для аргона в работах [10]: 1,9 *ккал/мол* и [11]: 1,74 *ккал/мол*, и для криптона в работе [12]: 2,8 *ккал/мол.* Эти расчеты находятся в худшем согласии с калориметрическими опытами.

ЛИТЕРАТУРА

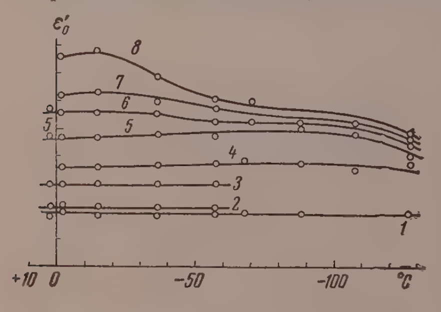
1. R. A. Beebe, D. M. Young, J. Phys. Chem. 58, 95 (1954).
2. C. H. Amberg, W. B. Spencer, R. A. Beebe, Can. J. Chem. 33, 305 (1955).
3. R. A. Beebe, G. Biscoe, W. R. Smith, C. B. Wendell, J. Amer. Chem. Soc. 69, 95 (1947).
4. R. A. Beebe, R. M. Dell, J. Phys. Chem. 59, 754 (1955).
5. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Auflage, 6, I, 4, 531—532.
6. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, ЖФХ, 30, 2106 (1956).
7. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР ОХН, 1956, 1304.
8. R. Barrer, Proc. Roy. Soc. (London), A161, 476, 1937.
9. J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57 (1932).
10. J. H. de Boer Adv. in Coll. Scie, 3, 1, 1950, N. Y.
11. A. D. Crowell, D. M. Young, Trans. Far. Soc. 49, 1080, 1953.
12. S. Ross, W. Winkler, J. Coll. Scie, 10, 330, 1955.
13. E. Jaquet, Fortschritte Chem., Phys. Chem. B18 (7), 2, 1925.

И. В. ЖИЛЕНКОВ

ДЕБАЕВСКАЯ ДИСПЕРСИЯ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Применение диэлектрического метода к изучению физических свойств адсорбированного вещества в первой стадии исследований ограничивалось определением зависимости диэлектрической проницаемости (ДП) системы адсорбент — адсорбат от величины адсорбции и температуры [1, 2]. Выбор частоты поля, действовавшего на диэлектрик в процессе измерений, на этой стадии исследований был в значительной степени произвольным. В настоящее время опубликован ряд работ [3—8], в которых изучается дисперсия комплексной ДП системы адсорбент — адсорбат, при изменении не только температуры, но и частоты поля. Установлено, что в зависимости от области температур и частот можно наблюдать дисперсию, которая обусловлена неоднородностью изучаемой системы, или истинную дисперсию Дебая в адсорбированном веществе.

В связи с этим фактом мы обратили внимание на то, что при изучении вещества в адсорбированно состоянии так, как это делалось в первой стадии исследований, выбор частоты поля может существенно влиять на результат измерений. Очевидно, что при экспериментальном изучении зависимости ДП от величины адсорбции при данной температуре необходима уверенность, что выбираемые для этого ДП свободны от влияния частоты, или, иными словами, мы имеем дело с статической ДП. Такие значения ДП могут быть получены из экспериментальных данных по диэлектрической дисперсии. Только при этих условиях диэлектрическая изотерма может служить основанием для суждения о поляризации адсорбированного вещества.

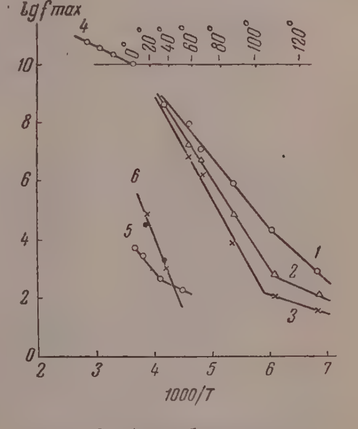


Фиг. 1. Адсорбция воды на силикагеле К-2 *a* в *мМ/г*: *1* — *a* = 0; *2* — *a* = 0,56; *3* — *a* = 2,77; *4* — *a* = 5,06; *5* — *a* = 10,8; *6* — *a* = 16,14; *7* — *a* = 21,1; *8* — *a* = 52,2

В соответствии с этим мы провели измерения комплексной ДП при адсорбции воды на различных силикагелях в зависимости от температуры и величины адсорбции в диапазоне частот примерно от 100 *гц* до 10 *Мгц*. Из полученных дисперсионных кривых, в одних случаях непосредственно, в других путем экстраполяции по методу К. Коле и Р. Коле [9], мы нашли статические ДП системы. Для мелкопористого силикагеля К- с поверхностью ~ 700 $м^2/г$, с общим объемом пор 0,72 $см^3/г$ и с вероятным диаметром пор 44 Å зависимость статической ДП от температуры и адсорбции изображена на фиг. 1. Перед измерениями силикагель длительно откачивался при температуре 200°. Во время измерений для повышения теплопроводности и для предотвращения перегонки адсорбированной воды на холодные стенки конденсатор заполнялся гелием. Адсорбция 5,06 *мМ/г* соответствовала одному мономолекулярному слою.

Как видно из фиг. 1, температурный коэффициент статической ДП адсорбированной воды в области низких температур практически равен нулю. Этот же эффект в области положительных температур был установлен Курбатовым (при одной произвольной частоте) и объяснен предположением ограниченного вращения диполей адсорбированного вещества. Наряду с этим, именно в области малых адсорбций, поляризация велика, а ДП адсорбированного вещества близка к ДП вещества в состоянии нормальной жидкости.

Этот факт едва ли можно объяснить предположением об ограниченном вращении адсорбированных диполей. Как видно из фиг. 1, значительная температурная зависимость появляется при величине адсорбции a, соответствующей капиллярной конденсации на этом силикагеле. Например кривая *8* показывает, что примерно для температуры —15—20°, ДП в адсорбированном слое растет так, как это наблюдается для статической ДП обычного льда, которая измерялась до —60° [10]. Но если для нормального льда рост статической ДП продолжается до —60° (при более низких температурах измерения не производились), то для воды в адсорбированном слое, уже в интервале температур —15—80°, наблюдается понижение ДП и второе дальнейшее понижение ДП при температурах ниже —100°. Вероятно, при понижении температуры происходит изменение структуры адсорбционного слоя с постепенным выключением степеней свободы адсорбированных диполей. При этом температура —15, —20° характерна для капиллярно конденсированных слоев, а температура —100° для всех слоев, за исключением, может быть, первого слоя, для которого она ниже. В общих чертах сходные явления наблюдались нами и для крупнопористого силикагеля КСК-2.



Фиг. 2. Адсорбция воды на силикагеле К-2 в *мМ/г*: *1*—a=5; *2* — a = 20; *3* — a = 50; *4*— жидкая вода; *5* — лед; *6* — адсорбированная вода низ. част. обл. при a =20—50 *мМ/г*

Если, используя данные фиг. 1, построить зависимость ε_0' от a при постоянной температуре (диэлектрическая изотерма), то оказывается, что линейная зависимость имеет место только в пределах 1—2 монослоев, а при дальнейшем увеличении a скорость возрастания ε_0' уменьшается. Диэлектрическая изотерма всегда получается выпуклой. Анализ этой зависимости, основанный на теории неоднородных диэлектриков, показывает, что при неизменной структуре системы изотерма должна быть вогнутой и только при переходе от структуры пластинчатых включений к включениям в виде трехмерных образований форма диэлектрической изотермы может быть выпуклой. Не исключено, что именно так и происходит изменение геометрической структуры адсорбционного слоя при постепенном переходе от адсорбции к капиллярной конденсации.

Измерения комплексной ДП при различных частотах и температурах дают возможность находить постоянную времени для процесса поляризации или для процесса электропроводности адсорбированных диполей. Имея в виду указанный выше факт зависимости поляризации адсорбированного слоя от температуры, следует при изучении дебаевской дисперсии предпочитать метод вариации частоты методу вариации температуры. Методом вариации частоты мы нашли частоты релаксационных максимумов коэффициента диэлектрических потерь (ε'') для адсорбированной воды. Предварительный аналитический расчет убедил нас в том, что смещение релаксационного максимума, обусловленное неоднородностью нашей системы, лежит в пределах ошибок измерений.

Из теории абсолютных скоростей реакций [11] известно, что зависимость $\lg f_{max}$ от $\frac{1}{T}$ должна изображаться прямой, тангенс угла наклона которой дает величину энергии активации, для соответствующего процесса. Так как кроме дебаевского релаксационного максимума величины ε'' мы наблюдали и вагнеровский максимум, обусловленный электропроводностью в адсорбированном слое, то мы могли определить энергию активации для процесса поляризации и для процесса электропроводности в адсорбированном слое. На фиг. 2 показана зависимость $\lg f_{max}$ от $\frac{1000}{T}$ для воды, адсорбированной на силикагеле К-2 для процесса поляризации (кривые *1*, *2*, *3*) и для процесса электропроводности (кривая *6*). Кроме того, по литературным данным, изображена аналогичная зависимость для нормальной воды и льда [12] (кривые *4*, *5*). Определенные из фиг. 2 энергии активации и факторы частоты приведены в таблице.

Рассмотрение фиг. 2 и данных таблицы показывает, что энергия активации адсорбированной воды при температуре —100° испытывает резкое изменение, что,

Таблица

Вещество	Интервал температур в °С	Процесс	Энерг. акт. в *ккал/мол*	Порядок фактора частоты
Лед	0—30	Поляризация	11,4	10^{13}
Лед	Ниже — 30	»	5,3	10^{8}
Лед	Выше — 50	Электропроводн.	21,0	—
Вода	Выше 0	Поляризация	4,0	10^{13}
Адсорб. вода $a = 5,9$ *мМ/г*	—40—100	»	11,4	10^{18}
То же	Ниже — 100	»	8,2	10^{15}
Адсорб. вода $a = 20$ *мМ/г*	—40—100	»	14,6	10^{22}
То же	Ниже — 100	»	4,3	10^{8}
Адсорб. вода $a = 50$ *мМ/г*	—40—100	»	16,7	10^{24}
То же	Ниже — 100	»	2,9	10^{6}
Адсорб. вода	0—40	Электропроводн.	23,5	—

видимо, указывает на структурные изменения, происходящие при этой температуре. По величине энергии активации как для процесса электропроводности, так и для процесса поляризации адсорбированная вода приближается ко льду. При этом следует отметить, что по измерениям Бота и Монтаньера [5], которые были сделаны при комнатной температуре, энергия активации для процесса поляризации получилась 12,5 *ккал/мол*, что при сравнении с нашими результатами указывает на отсутствие резкого изменения в свойствах адсорбированной воды при переходе через нормальную температуру плавления. Некоторое увеличение энергии активации, наблюдаемое при увеличении адсорбции, видимо, указывает на большую степень локализации диполей, адсорбированных в первых слоях, возникающую при появлении слоев более высокого номера. Это обстоятельство может быть второй причиной отмеченного выше эффекта замедления роста ε_0 при увеличении a. Интересно отметить, что в работе [4] температура —100° для адсорбированной воды интерпретирована как температура ее плавления в диссоциированном состоянии.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась методом вариации частоты дебаевская дисперсия ДП адсорбированной воды на мелко- и крупнопористом силикагеле при широком изменении адсорбции, температуры и частоты.

2. Показано, что при изучении диэлектрической изотермы адсорбции необходимо пользоваться статическими значениями ДП, которые могут быть получены из дисперсионных измерений.

3. Из экспериментально измеренных частот релаксационных максимумов в области вагнеровской и дебаевской дисперсии найдена энергия активации адсорбированной воды для процесса электропроводности и процесса поляризации.

4. Установлено, что энергия активации для процесса поляризации адсорбированной воды не испытывает скачка при 0°, но изменяется при —100°.

5. Величина энергии активации адсорбированной воды близка к значениям, полученным для нормального льда.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Жиленков, И. Перский и Л. Федотова, Колл. ж., 3, 537 (1937).
2. Л. Курбатов, ЖФХ 24, 899 (1950).
3. M. Rolland, R. Bernard, C. r. 232, 1098 (1951).
4. M. Freymann, R. Freymann, C. r. 232, 1096 (1951).
5. J. Bot, S. Montagner, J. Phys. Rad. 16, 79 (1955).
6. J. Bot, S. Montagner, C. r. 233, 862 (1951).
7. J. Muyr, Trans. Farad. Soc. 50, 249 (1954).

8. W. Heukelom, van Reisen, J. Chim. phys. et biol. 51, 632 (1954).
9. K. Cole, R. Cole, J. Chem. Phys. 9, 341 (1941).
10. J. Powles, J. Chem. Phys. 20, 1302 (1952).
11. С. Глесстон, К. Лейдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
12. Н. Риль, ЖФХ 29, 1372 (1955).

Г. В. БЫКОВ

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ В ЭТИЛЕНЕ, АЛЛЕНЕ И БЕНЗОЛЕ

Автор предложил [1] следующее уравнение, выражающее зависимость между электронными зарядами A связей С — С и С — Н углеводородов C_nH_m и их теплотой распадания на элементы $H^{эл}_{C_nH_m}$,

$$8{,}054 \sum A^{\sigma}_{CC} + 32{,}308 \sum A^{\sigma}_{CH} - 1{,}54 \sum A^{\pi}_{CC} - 9{,}38 \sum A^{\pi}_{CH} = H^{эл}_{C_nH_m} + 52{,}089m + 32{,}216n. \quad (1)$$

Верхние индексы при A указывают на характер заряда (σ или π), а нижние на тип связи.

Для вычисления ΣA, кроме уравнения (1), необходимы еще три независимых уравнения, в которые вошли бы суммарные электронные заряды связей; два уравнения очевидны

$$\sum A^{\sigma}_{CC} + \sum A^{\sigma}_{CH} = N^{\sigma}; \quad (2)$$

$$\sum A^{\pi}_{CC} + \sum A^{\pi}_{CH} = N^{\pi}, \quad (3)$$

где N^{σ} и N^{π} — соответственно число σ- и π-электронов в данных молекулах.

Следующее уравнение также может быть использовано для расчета

$$\nu^{1,4}_{CH} = 3{,}553 \cdot 10^4 \cdot A^{\sigma\pi}_{CH}, \quad (4)$$

где ν — частота симметричного колебания связи С — Н [1], а $A^{\sigma\pi}_{CH}$ — полный электронный заряд связи С — Н

$$A^{\sigma\pi}_{CH} = A^{\sigma}_{CH} + A^{\pi}_{CH}. \quad (5)$$

Необходимые для расчетов экспериментальные значения, а также числа N^{σ} и N^{π} приведены в табл. 1. От суммарных электронных зарядов связей легко перейти к зарядам отдельных связей (табл. 2.).

Таблица 1

Численные характеристики молекул этилена, аллена и бензола

Соединение	$H^{эл}_{C_nH_m}$ в *ккал/моль* [2]	N^{σ}	N^{π}	ν_{CH} в *см*$^{-1}$ [3]	l_{CC} в Å (эксп.)	l_{CC} в Å (рассч.)
Этилен	—12,496	10	2	3019	1,330 [4]	1,339
Аллен	—45,92	12	4	2992	1,309 [5]	1,318
Бензол	—19,820	24	6	3063	1,397 [6]	1,400

Таблица 2

Электронные заряды связей
(в электронах)

Соединение	A^{σ}_{CC}	A^{π}_{CC}	$A^{\sigma\pi}_{CC}$	A^{σ}_{CH}	A^{π}_{CH}	$A^{\sigma\pi}_{CH}$
Этилен	2,256	1,364	3,620	1,936	0,159	2,095
Аллен	2,363	1,500	3,863	1,819	0,250	2,069
Бензол	1,910	0,952	2,862	2,090	0,048	2,138

Для проверки воспользуемся уравнением

$$l_{CC} = 1{,}542 - 0{,}149 \cdot A^{\pi}_{CC}, \qquad (6)$$

позволяющим рассчитывать длины связей С — С [7]. Подставляя в формулу (6) A^{π}_{CC} из табл. 2, найдем l_{CC} (рассч.). Из последних двух столбцов табл. 1 видно, что отклонение результатов нашего расчета от спектроскопических опытных значений менее 0,01 Å, т. е. в 2—3 раза менее неточностей, свойственных электронографическому и рентгенографическому методам. Отметим еще, что Шерр [8] нашел в этилене $A^{\pi}_{CC} = 1{,}333$ π-электрона, что близко к нашему значению.

ВЫВОДЫ

1. Рассчитаны σ- и π-электронные заряды связей в этилене, аллене и бензоле.
2. Пользуясь рассчитанными значениями π-электронных зарядов связей С — С, вычислены длины связей С — С в этих трех соединениях. Результаты вычисления находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
16.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1435.
2. F. D. Rossini a. o., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, 1953.
3. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen..., 6. Aufl., I. Bd., 1951.
4. E. H. Eyster, J. Chem. Phys. 6, 580 (1938).
5. B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 33, 811 (1955).
6. A. Langseth, B. P. Stoicheff, Canad. J. Phys. 34, 350 (1956).
7. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 823.
8. C. W. Scherr, J. Chem. Phys. 21,1582 (1953).

Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Л. С. ФЕДОРОВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ТРИБУТИЛБОРА

В настоящее время широко известны работы Циглера по полимеризации этилена в присутствии триэтилалюминия, в результате которых разработан метод полимеризации этилена без применения давления [1]. Так как до работ Циглера считалось, что этилен относится к числу ненасыщенных соединений, с трудом вступающих в реакцию полимеризации, то казалось, что катализаторы, применяемые для полимеризации этилена без давления, могут быть применены и для полимеризации других соединений, способных к полимеризации, например акрилонитрила. Однако оказалось, что акрилонитрил в присутствии триэтилалюминия, промотированного четыреххлористым титаном, не полимеризуется, и наши попытки по получению полиакрилонитрила таким путем оказались безуспешными. Отсутствие каталитического действия триэтилалюминия при полимеризации акрилонитрила можно объяснить образованием комплекса триэтилалюминия и акрилонитрила за счет пары электронов, обобщаемых атомом азота и атомом алюминия. Такой комплекс, по-видимому, настолько прочен, что уже не может катализировать процесс полимеризации, даже в присутствии промотора.

Исходя из предположения, что каталитическим действием, подобным каталитическому действию соединений алюминия, должны обладать соединения элементов, имеющих конфигурацию внешних электронных оболочек атома алюминия, т. е. $s\,2$, $p1$, мы попытались применить в качестве катализатора полимеризации акрилонитрила соединения бора, а именно трибутилбор. Известно, что фтористый бор может быть применен в качестве катализатора алкилирования ароматических соединений спиртами. Можно предполагать, что способность к комплексообразованию с кислородсодержащими (и, по-видимому, с азотсодержащими) веществами у соединений бора невелика и дезактивация боросодержащих катализаторов не будет иметь места или же будет протекать в слабой степени.

В результате предварительных опытов нами было установлено, что полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора в отсутствие промотора протекает с низкими выходами ~5—6%, а применение четыреххлористого титана в качестве промотора не изменяет каталитической активности трибутилбора. Эффективным промотором полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора оказался эфират фтористого бора, который сам по себе не вызывает полимеризации акрилонитрила при при-

нятых условиях проведения полимеризации. В настоящей работе мы попытались выяснить влияние различных факторов на течение процесса полимеризации акрилонитрила в присутствии трибутилбора и эфирата фтористого бора, причем основное внимание было обращено на выяснение влияния концентрации катализатора и промотора на выход и молекулярный вес получаемого полиакрилонитрила.

Полученные результаты и условия проведения опытов приведены в табл. 1, 2.

Из табл. 1 видно, что наилучший выход полиакрилонитрила был получен при равномолярном отношении катализатора и промотора и при концентрации катализатора, равной 2%. Повышение концентрации промотора выше 2% приводит к некоторому понижению выхода полиакрилонитрила, но в то же время молекулярный вес полимера увеличивается. Одной из причин, приводящих к невысоким выходам полимера, могла быть недостаточная продолжительность реакции полимеризации. Для проверки этого предположения нами были проведены опыты, в которых концентрации катализатора и промотора были постоянными и равными 1 и 2 мол. %, соответственно, температура была равна 70°, и концентрация акрилонитрила составляла 13,3 *г* на 100 *мл* ксилола, взятого в качестве растворителя. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора

Концентрация акрилонитрила в ксилоле 13,3 *г*/100 *мл*; температура реакции 70°; продолжительность реакции 2 *ч*

Концентрация трибутилбора в мол. % от акрилонитрила	Концентрация эфирата фтористого бора в мол. % от акрилонитрила	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметилформамиде
1,0	2,0	35,0	0,181
2,0	1,0	40,4	0,105
2,0	2,0	66,5	0,109
2,0	4,0	44,0	0,167
2,0	8,0	44,2	0,136

Таблица 2

Полимеризация акрилонитрила в присутствии трибутилбора

Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в %	Удельная вязкость 0,5-ного раствора полимера в диметилформамиде
2	35,0	0,181
4	37,7	0,264
6	82,0	0,377

Из табл. 2 видно, что увеличение продолжительности полимеризации приводит к повышению выхода полиакрилонитрила и к увеличению его молекулярного веса. Понижение температуры реакции до 50°, при прочих равных условиях, приводит к понижению выхода полиакрилонитрила и мало влияет на молекулярный вес полимера. При концентрации катализатора, равной 1 мол. %, и концентрации активатора в 2 мол. % выход полиакрилонитрила через 2 *ч* составлял 27,7%, а удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в диметилформамиде была равна 0,131 (все вязкости определялись при 20°); при 70° эти величины соответственно равны 35,0 % и 0,181.

ВЫВОДЫ

Найдено, что акрилонитрил полимеризуется в присутствии трибутилбора, активированного эфиратом фтористого бора.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
16.XI.1956

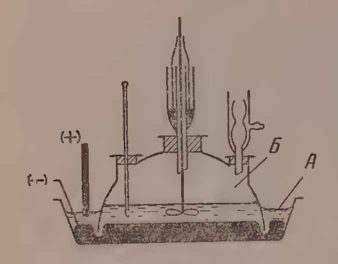
ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Ang. Chem. 67, 541 (1955).

И. Л. КНУНЯНЦ и Н. С. ВЯЗАНКИН

ГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В то время как восстановительная димеризация коричной [1], бутадиенкарбоновой [2], сорбиновой [3] и ряда других кислот исследована достаточно подробно, возможность гидродимеризации простейших α, β-ненасыщенных кислот оставалась неясной. Попытки получения гидродимеров электровосстановлением акрилонитрила [4], эфиров акриловой и метакриловой кислот [5, 6] на катодах типа ртути приводят к образованию полимерных веществ. Вместе с тем известны единичные сообщения об образовании адиподинитрила с выходом до 5% при восстановлении акрилонитрила амальгамами магния в метаноле [7] или натрия в воде [8]. В 1954 г. Кнунянцем, Гамбарян и Вязанкиным было показано [9], что восстановительная димеризация акрилонитрила с высоким выходом осуществляется методом непрямого электрохимического восстановления в кислых средах. Предлагаемая работа является дальнейшим развитием исследований в этой области.



Прибор для изучения восстановительной димеризации являлся сочетанием электролизера *А* для получения амальгам с реакционным сосудом *Б*, в котором амальгамы разлагались (см. фигуру). Сосуд *Б* (без днища) погружался в ртуть на глубину 5—7 *мм* при толщине слоя ртути в 10—15 *мм*. Ртуть являлась катодом (площадь поверхности 1,80 $\partial м^2$) и запорной жидкостью, препятствующей перемешиванию электролита и реакционной смеси. Поверхность амальгамы в реакционном сосуде—2,35 $\partial м^2$. Зависимость выхода адиподинитрила от кислотности среды изучалась путем восстановления амальгамой калия 0,2 *мол* акрилонитрила в 100 *г* соляной кислоты различной концентрации (табл. 1). Для сохранения исходной концентрации к смеси непрерывно добавлялось расчетное количество 35,38%-ной HCl. Электролиз 40%-ного раствора KOH проводился при силе тока $I = 7$ А и температуре 14—16° в течение 3 *ч*.

Таблица 1

Исходная концентрация HCl в %	3	6	10	15	20	25*
Скорость прибавления 35,38%-ной HCl в *мл/мин*	0,28	0,32	0,36	0,40	0,44	0,48
Выход динитрила в %	35,9	48,9	51,2	46,3	47,8	31,4

* Наблюдалось сильное солеотложение, загрязняющее поверхность амальгамы.

Найдено, что явление гидродимеризации зависит от природы амальгамы и кислоты (см. Экспериментальную часть). Восстановительная димеризация, по-видимому, осуществляется за счет присоединения электрона и иона водорода к адсорбированной молекуле и может быть выражена схемой:

$$e + CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + H^+ \longrightarrow \cdot CH_2CH_2CN \quad (1)$$

$$2 \cdot CH_2CH_2CN \longrightarrow (CH_2CH_2CN)_2 \quad (2)$$

$$e + \cdot CH_2CH_2CN + H^+ \longrightarrow CH_3CH_2CN \quad (3)$$

Поскольку гидродимеризация не сопровождается полимеризацией, а, как известно, акрилонитрил является высокочувствительным реактивом на свободные радикалы [10], следует предположить, что образующиеся по реакции I радикалы адсорбированы на поверхности и не переходят в раствор. В согласии со схемой найдено, что факторы, уменьшающие поверхностную концентрацию радикалов, делают конкурирующую реакцию [I] преимущественной. Так, при невысоких концентрациях акрилонитрила в реакционной смеси (табл. 2) и при небольших нагрузках на электроды (табл. 3) выход адиподинитрила заметно падает.

Исследование показало далее, что добавление к реакционной смеси спиртов или диоксана резко снижает выход адиподинитрила. Этот факт может быть объяснен как изменением структуры двойного электрического слоя, условий адсорбции акрилонитрила и т. п., так и чисто химическим взаимодействием адсорбированных радикалов с добавляемыми веществами. Известно, что свободные радикалы типа $\cdot CH_2CH_2COOCH_3$ взаимодействуют со спиртами с образованием производных пропионовой кислоты [11]. Однако последнее предположение должно быть отвергнуто, так как при восстановительной димеризации акрилонитрила в присутствии этанола, дейтерированного в CH_2-группе, образовавшийся пропионитрил оказался неутяжеленным. Отсутствие явления полимеризации и опыт с дейтеросодержащим спиртом показывают, что свойства адсорбированных на поверхности амальгамы радикалов значительно отличаются от свойств свободных радикалов в растворе. Восстановительная димеризация карбонильных соединений на катодах из ртути и свинца нередко сопровождается образованием металлоорганических соединений [12]. Отсутствие этого явления в нашем случае можно было объяснить неустойчивостью соответствующих ртутноорганических соединений в условиях непрямого электровосстановления. Для проверки этого предположения взаимодействием β-йодпропионитрила с 0,5%-ной амальгамой натрия был синтезирован β-меркурибиспропионитрил; т. пл. 50—51° (из CH_3COOH). Соединение не изменяется при обработке амальгамой калия в водной уксусной кислоте.

Таблица 2*

Состав реакционной смеси			Содержание акрилонитрила в %	Выход адиподинитрила в %	Не вступило в реакцию акрилонитрила в %
20%-ная HCl в *г*	акрилонитрил				
	г	*в молях*			
183	5,3	0,1	2,8	18,1	0,7
183	10,6	0,2	5,5	30,2	2,3
183	15,9	0,3	8,0	48,5	5,0
183	18,6	0,35	8,8	55,3	5,3
183	21,2	0,4	10,4	62,2	6,5
183	26,5	0,5	12,7	53,6	12,9

* Электролиз 40%-ного раствора KOH проводился при $I = 9$ А; $t = 14—16°$ до щелочной реакции по фенолфталеину.

Таблица 3*

Сила тока в амперах	2,5	4	6	8	9	11
Продолжительность процесса в часах	11	7	5	3 3/4	3	2 1/2
Выход динитрила в %	15,4	28,7	31,7	41,3	61,0	53,1

* Восстанавливалась смесь 0,4 *мол* акрилонитрила в 183 *г* 20%-ной HCl. Электролит — 40%-ный раствор KOH; $t = 14—16°$. Окончание реакции определялось по фенолфталеину.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидродимеризации акрилонитрила. В сосуд *Б* загружали 0,4 *мол* акрилонитрила и 1 *мол* 20%-ного раствора HCl. Смесь обрабатывали амальгамой калия, получаемой электролизом 40%-ного раствора KOH при силе тока 9 А и температуре 14—16° до щелочной реакции по фенолфталеину (3 *ч*). Затем смесь подкисляли и перегоняли с водяным паром. Дистиллат насыщали K_2CO_3, органический слой отделяли, сушили, накапливали в 5 параллельных опытах и фракционировали на колонке. В пересчете на 1 опыт получено 1,3 *г* акрилонитрила с т. кип. 74—77°; n_d^{20} 1,3892; 0,7 *г* фракции с т. кип. 77—95°; n_d^{20} 1,3742 и 4,8 *г* пропионитрила с т. кип. 95—98°; n_d^{20} 1,3673.

Из остатка после перегонки с водяным паром экстракцией хлороформом выделяют 13,2 *г* адиподинитрила; выход 62,2%, т. кип. 138—140° (3 *мм*); n_d^{20} 1,4410; d_4^{20} 0,9514

Найдено %: C 66,42; 66,47; H 7,39; 7,33; N 25,94
$C_6H_8N_2$. Вычислено %: C 66,65; H 7,45; N 25,89

Аминов и полимерных веществ в продуктах реакций не найдено. В тех же условиях на амальгаме натрия выход адиподинитрила составляет 37,4%. Замена соляной кислоты эквивалентными количествами 30%-ной уксусной, 23%-ной муравьиной,

25%-ной серной или 40%-ной фосфорной понижает выход адиподинитрила до 30,0, 36,3, 39,3 и 49,7% соответственно.

Гидродимеризация акрилонитрила в присутствии дейтерированного этанола. В условиях предыдущего опыта к смеси добавлено 12,4 *г* дейтерированного спирта [13], содержащего 8450 γ дейтерия в CH_2-группе. По окончании реакции обычным путем выделено 3,4 *г* (15,7%) адиподинитрила. К 96 *мл* дистиллата, полученного при перегонке с водяным паром, добавлено 25 *мл* спирта и на колонке отобрана фракция, кипящая ниже 71°. К остатку прибавляли 17 *г* KOH, кипятили 8 *ч* и упаривали досуха. Остаток растворяли в 60 *мл* воды и вновь упаривали. Операцию повторяли 5 раз, после чего подкислением разбавленной HCl и экстракцией эфиром выделено 10,7 *г* продукта, фракционированием которого получено 5,4 *г* пропионовой кислоты с т. кип. 139—141°; анилид имеет т. пл. 105° (из спирта). Вода от сожжения кислоты избыточной плотности не имела.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод восстановительной димеризации акрилонитрила в динитрил адипиновой кислоты.

2. Восстановительная димеризация акрилонитрила протекает на поверхности амальгамы. Промежуточно образующиеся радикалы не десорбируются в объем раствора и не обладают свойствами, присущими свободным радикалам в растворе.

3. Восстановительная димеризация не протекает через стадию образования ртутноорганических соединений.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Wilson, K. B. Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 84, 153 (1943).
2. C. L. Wilson, Trans. Electrochem. Soc. 75, 353 (1939).
3. R. Kuhn, C. Hoffer, Ber. 65, 170 (1939).
4. W. Kern, H. Quast, Makromol. Chem. 10, 202 (1953).
5. E. L. Dineen, T. C. Schwan, C. L. Wilson, J. Electrochem. Soc. 96, 226 (1949).
6. G. Parravano, J. Am. Chem. Soc. 73, 628 (1951).
7. R. M. Leekley, Ам. пат. 2439308; C. A. 42, 5045 (1948).
8. O. Bayer, Ang. Chem. 61, 229 (1949).
9. И. Л. Кнунянц, Н. П. Гамбарян и Н. С. Вязанкин, Авт. свид. 4115 (7.VII.1954)
10. K. Ziegler, Ang. Chem. 61, 168 (1949).
11. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп и В. Н. Латяева, ЖОХ 24, 260 (1954).
12. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Л., 1937.
13. J. W. Cornforth, G. Popjak, Nature, 164, 1053 (1949).

1957, № 2

ХРОНИКА

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ В ФИЛАДЕЛЬФИИ

С 10 по 14 сентября 1956 г. в Филадельфии происходил Международный конгресс по катализу, который был организован по инициативе Филадельфийского клуба катализа, поддержанной Чикагским клубом катализа, Университетом Пенсильвании и Национальным научным фондом. В числе устроителей был также Международный союз чистой и прикладной химии. Большую финансовую поддержку в этом важном мероприятии оказали 35 американских химических, нефтяных и металлургических фирм, среди них 20 крупных нефтяных компаний.

В работе Конгресса приняли участие свыше 700 делегатов из 22 стран; среди них были ученые, инженеры-химики и нефтяники, а также представители деловых кругов. Наиболее многочисленными были делегации США, Англии, Канады, ФРГ и Франции. Почетными председателями Конгресса были проф. Е. Ридиэл, проф. Х. Тейлор и доктор Е. Гудри.

Советская научная делегация состояла из 4 человек: члена-корр. АН СССР Н. И. Шуйкина (руководитель делегации), проф. МГУ К. В. Топчиевой, проф. Ф. Ф. Волькенштейна и действительного члена Академии наук АзССР М. Ф. Нагиева. Наша делегация прибыла в Нью-Йорк на самолете 8 сентября и в этот же день вечером поездом приехала в Филадельфию, где на другой день утром встретилась с руководящими членами Оргкомитета Конгресса — докторами А. Фаркас, Х. Хейнеман и А. В. Гроссе. Эта встреча носила дружественный, непринужденный характер.

Нами были представлены Конгрессу для заслушивания на одном из заседаний следующие 4 доклада: 1) Н. И. Шуйкин (Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР) «Каталитические превращения циклических углеводородов на металлах VIII группы периодической системы» (на английском языке). 2) К. В. Топчиева (кафедра физической химии химфака МГУ) «Роль поверхностных соединений при изучении каталитической дегидратации спиртов над окисью алюминия и алюмосиликатными катализаторами» (на английском языке). 3) Ф. Ф. Волькенштейн (Институт физической химии АН СССР) «О механизме каталитического действия полупроводников» (на французском языке). 4) М. Ф. Нагиев (Институт нефти Академии наук АзССР) «Определение материального баланса сложных и многостадийных процессов с рисайклом» (на английском языке).

Кроме того, для опубликования в Трудах Конгресса советской делегацией было представлено в Оргкомитет еще 6 следующих докладов: 1) А. А. Баландин «Природа активных центров и кинетика каталитической дегидрогенизации». 2) Н. И. Кобозев «Физические и математические основы теории активных центров. Атом и кристалл в катализе». 3) Н. И. Кобозев «Каталитические и магнитные свойства сильно разведенных слоев. Электрон в катализе». 4) Н. И. Кобозев «Катализатор и фермент. Эффект аггравации в катализе». 5) В. П. Лебедев «Термическая активация платиновых катализаторов». 5) О. М. Полторак «Каталитически активные ансамбли металлических ионных кристаллов».

Работа Конгресса проходила на утренних и вечерних заседаниях в хорошо оборудованной аудитории на 750 мест. Все доклады в форме подробных рефератов были предварительно опубликованы и розданы членам Конгресса.

Конгресс был открыт утром 10 сентября приветствиями мэра г. Филадельфии и представителей организаций-устроителей. Далее следовали речи: сэра Х. Тейлора (Принстонский университет) — «Адрес открытия», сэра Е. Ридиэла (Имперский колледж науки и технологии, Англия) — «Гетерогенный катализ: вехи в пути» и проф. Р. Л. Бёруэлла (Северо-западный университет, Эванстон, Иллинойс) — на тему «Стёреохимия и гетерогенный катализ». На этом торжественном заседании председательствовал директор программы Конгресса д-р А. Фаркас.

Рабочая программа Конгресса была разбита на 4 симпозиума, которые проходили последовательно, без разделения на параллельно работающие секции. Каждый симпозиум включал специальные разделы.

Симпозиум I: «Химия и физика твердых катализаторов» состоял из разделов: 1) гидрирование и реакции водородного обмена (8 докладов), 2) физические свойства катализаторов (7 докладов) и 3) электронные свойства и каталитическая активность (9 докладов).

Симпозиум II: «Гомогенный катализ и относительные эффекты» включал разделы:

1) кислотноосновной катализ (3 доклада), 2) катализ соединениями металлов (3 доклада), 3) кинетика реакций (3 доклада) и 4) общие вопросы (3 доклада).

Симпозиум III: «Химия поверхностных явлений и их отношение к катализу» имел разделы: 1) коррозия и поверхностные реакции (4 доклада), 2) хемосорбция кислорода (4 доклада) и 3) явления адсорбции (4 доклада).

Симпозиум IV: «Техника и технология катализа» — наиболее крупный из всех — был представлен 28 докладами по разделам: 1) каталитический крекинг и катализаторы крекинга (6 докладов), 2) изомеризация и другие реакции углеводородов (3 доклада), 3) реакции окиси углерода (4 доклада), 4) методические вопросы (5 докладов) и 5) разнообразные каталитические реакции (10 докладов).

По решению Оргкомитета для заслушания и обсуждения докладов членов советской делегации, не предусмотренных заранее составленной программой, было устроено отдельное второе вечернее заседание 11 сентября, которое, несмотря на позднее время, происходило при переполненном зале. Все доклады прошли успешно, вызвали ряд вопросов, оживленную дискуссию и дружное одобрение слушателей. Наряду с другими докладами, они будут опубликованы в Трудах Конгресса, которые выйдут в свет в 9-ом томе Advances in Calalysis.

Не имея возможности остановиться на каждом из 80 докладов, зачитанных на Конгрессе, отметим лишь те из них, которые до некоторой степени характеризуют оригинальные направления в исследованиях по катализу за рубежом.

1. Большое внимание американскими химиками уделяется стереохимическим исследованиям в области катализа. Так, в докладе Р. Л. Бёруэлла на тему «Стереохимия и гетерогенный катализ» делается попытка представить такие аспекты стереохимии гетерогенного катализа, которые могли бы осветить механизм гетерогенных каталитических реакций. С давних пор было известно, что каталитическое гидрирование при комнатной температуре ацетиленовых углеводородов в олефины, олефинов в парафины и ароматических углеводородов в шестичленные цикланы сначала включают стадию цис-присоединения. Однако последние работы автора доклада показали, что преобладающее цис-присоединение обычно сопровождается и транс-присоединением. При повышенных температурах транс-присоединение может быть преобладающим. Было, например, показано, что реакция изотопного обмена между дейтерием и (+)3-метилгексаном на никелевом и палладиевом катализаторах при температурах выше 100° ведет к рацемизации оптически активного углеводорода. Аналогичные результаты, касающиеся условий образования цис- и транс-форм углеводородов в катализе были доложены С. Зигелем и М. Дункелем (Арканзасский университет) в докладе «Стереохимия гидрогенизации изомерных диметилциклогексенов и ксилолов».

2. Важное место на Конгрессе занимали доклады из области электронной теории катализа. Уже Х. Тейлор в своей вступительной речи отметил перспективность этого направления в катализе. Здесь прежде всего следует отметить доклад В. Е. Гарнера (Бристольский университет) «Перенос электронов и катализ». В основном этот доклад касался роли структурных дефектов решетки в явлениях адсорбции и катализа. В нем автор ограничился рассмотрением только ионной связи при хемосорбции, игнорируя возможность гомеополярных связей различного типа, которые, как это было показано у нас Ф. Волькенштейном, также имеют место при хемосорбции. Несомненный интерес представлял доклад Г. М. Шваба (Мюнхенский университет) «Фотохимическое и кинетическое исследование механизма электронных реакций», в котором он рассказал об обнаруженном им влиянии освещения на каталитическую активность полупроводника — в данном случае германия. Ж. Х. де Бур (Голландия) в своем докладе «Эндотермическая хемосорбция и катализ» доказывал возможность эндотермической адсорбции. Таковая наблюдается при обмене водорода на дейтерий на окиси алюминия, в превращениях *p*-водорода на NaCl, при проведении реакции изомеризации на отравленных серой металлах. Если рассуждения де Бура подтвердятся и на других примерах, то его работа будет иметь большое принципиальное значение.

3. На заседании, посвященном катализаторам крекинга, повышенный интерес вызвал доклад В. Т. Баррета, М. Г. Санчеса и Ж. Г. Смита (Балтимора) «Фазовые переходы в алюмосиликатных катализаторах». Авторы изучали фазовые переходы в синтетических алюмосиликатных катализаторах, содержащих 25% Al_2O_3, при их термической обработке (750—1250°). Было показано, что в этих условиях синтетические алюмосиликаты дают окристаллизованную структуру γ-Al_2O_3 и муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Фазовый переход сопровождается потерей каталитической активности и разрушением пористой структуры катализатора.

4. Существенный интерес представляли работы по изучению механизма каталитической изомеризации углеводородов при помощи меченых атомов. Здесь следует отметить доклад Х. Пайнеса и А. В. Шоу (Лаборатория высоких давлений им. В. Н. Ипатьева, Эванстонский университет, Иллинойс) «Гидроизомеризация этилциклогексана — α-C^{14}». Авторы провели систематическое изучение механизма гидроизомеризации этилциклогексана, меченного в α-положении боковой цепочки атомом C^{14}, на никель-алюмосиликатном катализаторе при 360° и 25 *атм* давления водорода в проточной системе. Исследование состава алкилциклогексанов в катализате и распределения радиоактивности между кольцом и боковой цепочкой показало, что реакция протекает по механизму образования иона карбония, включающему повторное сжатие и расширение цикла.

Следует отметить также весьма интересный доклад В. И. Комаревского и Д. Миллера (Иллинойский технологический институт, Чикаго) «Каталитическое гидрирование на окисях металлов». Авторы показали, что окиси ванадия и хрома, широко применяющиеся в качестве дегидроциклизующих и дегидрирующих катализаторов, могут катализировать и реакции гидрирования. Было установлено, что в присутствии каждой из этих окисей происходит гидрирование ацетиленовых углеводородов, диенов и олефинов под обыкновенным давлением. При этом реакция сопровождается частичной изомеризацией цепочки. Оптимальная температура 400°. Выходы гидрюров достигают 77—98% от теоретического. Ароматические углеводороды гидрируются только в присутствии окиси ванадия при 475° и давлении 115 *атм.*

Выдающийся интерес представлял программный доклад одного из почетных председателей Конгресса Е. Гудри — автора известного процесса крекинга нефтяных погонов в присутствии алюмосиликатных катализаторов — на тему «Практический катализ и его влияние на наше поколение». В этом докладе автор сделал весьма поучительный исторический обзор развития важнейших работ в области катализа и, в частности, каталитического крекинга. Большое внимание он уделил разрабатываемому им с 1948 г. новому направлению — проблеме полного (бездымного) сжигания топлива под влиянием катализаторов и вопроса дожигания топлива в двигателях внутреннего сгорания в связи с общим загрязнением атмосферы и ростом раковых заболеваний.

В своем докладе Е. Гудри сослался на работы д-ра Пауля Котина, в которых показано, что под влиянием солнечных лучей даже такие безвредные углеводороды, как алканы, становятся активными и вызывают появление раковых опухолей в легких у животных. Е. Гудри показал, что углеводороды и окись углерода, содержащиеся в отработанных газах автомобильных двигателей, при помощи катализаторов могут быть окислены перед поступлением в атмосферу и тем самым обезврежены. Это связано с созданием недорогого приспособления типа газовой турбины, легко устанавливаемого на любом автомобиле и содержащего катализатор, который теперь известен под именем «Оксикэт». Докладчик сообщил, что катализаторная камера, установленная им на газовой турбине, работающей на отходящих газах, обеспечивала получение тепловой энергии на постоянном уровне в течение 16 тыс. *ч* (свыше 666 суток). Этот пример показывает, что катализ может освободить нас от ограничений, диктуемых пламенным горением. Окончательное решение данной проблемы даст колоссальный экономический эффект, приведет к существенному оздоровлению атмосферы индустриальных центров и, по мнению Е. Гудри, к резкому снижению раковых заболеваний.

Весьма интересным был доклад А. Г. Облада и Х. Шэлита (Гудри-процесс, Корпорация, Филадельфия) на тему «Технология каталитических процессов в нефтяной промышленности», в котором авторы дали химико-технологическую и экономическую характеристику современных каталитических процессов нефтеперерабатывающей промышленности США и ряда зарубежных стран. При этом был приведен цифровой материал, рисующий эволюцию и современные огромные масштабы этой жизненноважной промышленности.

Работа Конгресса закончилась организационным заседанием его устроителей совместно с руководителями зарубежных делегаций. На этом заседании было признано что: 1) 1-й Международный конгресс по Катализу прошел успешно и хорошо справился с возложенными на него задачами; 2) последующие конгрессы целесообразно собирать один раз в три года; 3) следующий Международный конгресс по катализу будет созван в 1959 г. в Европе, вероятно, в Париже. По нашему мнению, следовало бы 3-й Международный конгресс по катализу в 1962 г. организовать в Москве.

Посещение Пенсильванского и Колумбийского университетов

При содействии Е. Гудри и профессора К. А. Кригера советская делегация в экскурсионном порядке познакомилась с химическими факультетами Университета Пенсильвании и Колумбийского университета.

Университет Пенсильвании — один из шести университетов, имеющихся в Филадельфии, является частным учебным заведением, построенным и существующим на средства деловых кругов и крупные пожертвования некоторых воспитанников этого университета. Обучение на химическом факультете рассчитано на 5 лет. Центр тяжести сосредоточен на лабораторных занятиях, в которых большое внимание уделяется микро- и полумикро-методам работы. Студентам дается, кроме того, хорошая подготовка по стеклодувному делу и конструированию лабораторных приборов, для чего проводятся также занятия по слесарно-токарным работам. Подготовка кадров старших научных работников и преподавателей для Высшей школы ведется через так называемую The Graduate School of Arts and Sciences — типа нашей аспирантуры. Это повышение квалификации занимает от 3 до 5 лет и в зависимости от избранной программы и успешности ее выполнения заканчивается присуждением ученых степеней Master of Arts (A. M.), Master of Science (M. S.) и Doctor of Philosophy (Ph. D.).

Профессорско-преподавательский персонал ведет научно-исследовательскую работу как лично, так и совместно с дипломантами и graduate students (аспирантами). Нас кратко познакомили с работами по изучению механизма крекинга н. бутана в присутствии радиоактивного йода, с исследованиями в области обмена водорода на дейтерий и тритий в алканах (н. бутан и пентан) и по обмену дейтерия на тритий.

Руководство факультета, профессора и преподаватели были весьма любезны, уделили нам максимум внимания, выразили пожелание обмениваться оттисками научных работ и снабдили нас планами подготовки старшего научного персонала. Мы расстались друзьями.

Колумбийский университет (Нью-Йорк)

Благодаря любезному содействию Е. Гудри и руководящих сотрудников Houdry Process Corporation докторов А. Облад, Ч. Л. Томас и С. С. Пиви, мы получили возможность познакомиться с учебными и научно-исследовательскими лабораториями химического факультета Колумбийского университета. В настоящее время деканом (Chairman) этого факультета является профессор Ч. Томас — специалист по коллоидной химии.

Здесь, как и в других университетах США, учебные занятия начинаются с 24 сентября. Поэтому студентов в лабораториях еще не было и работали лишь некоторые преподаватели с вспомогательным персоналом.

Прежде всего нам показали хорошо укомплектованную факультетскую библиотеку и факультетский музей по истории химии с портретами выдающихся химиков и физиков, с кратким описанием их наиболее важных работ. Из русских химиков в музее представлены Н. Н. Зинин и Д. И. Менделеев. Очень хорошее впечатление производит большая химическая аудитория с широкими вращающимся аспидными досками и огромным экраном для эпидиоскопа и демонстраций учебных и научных кинофильмов.

В учебных лабораториях изучение характерных химических реакций полумикрометодом проводится не только в аналитических лабораториях, но и в практикумах по общей и неорганической химии. В научно-исследовательских лабораториях выполняются работы с дейтерием, тритием, радиойодом и C^{14}. Проводятся интересные исследования особенностей тройной связи в *кристаллическом* ацетилене (т. пл.— 81°) при помощи инфракрасного спектрометра и спектроскопическое исследование *жидкой* серы с целью установления длины цепочки из атомов серы в зависимости от температуры. Изучаются реакции полимеризации алкенов (пропен, бутены, пентены) при давлениях до 13 тыс. *атм*. Научные лаборатории хорошо оснащены современной аппаратурой и приборами новейших систем. Имеются специальные помещения и установки для работ с радиоактивными веществами. Обращает на себя внимание наличие химической посуды из полиэтилена (политена) и из полимера трифторхлорэтилена — «органической платины». Следует отметить, что и в Колумбийском университете мы встретили со стороны американских коллег весьма предупредительный и теплый прием.

Еще будучи в Филадельфии, мы получили возможность при содействии влиятельных американских членов Оргкомитета Конгресса ознакомиться с нефтеперерабатывающим заводом Atlantic Refining Co, с его крупными установками каталитического крекинга и каталитического реформинга (платформинга). Этот завод перерабатывает 150 тыс. баррелей (баррель = 40 галлонам = 151,4 *л*) в сутки; он вырабатывает автотопливо с октановым числом 80 и 90—92. Нас познакомили также с исследовательскими лабораториями Houdry Process Corporation — большим научно-исследовательским институтом, занимающимся подбором и разработкой катализаторов различного типа для химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Институт снабжает катализаторами промышленность через свою катализаторную фабрику в Polsboro.

Участие советской делегации в работе Конгресса и посещение ею двух американских университетов, а также заводов и научно-исследовательских учреждений промышленности, позволили установить научные контакты с рядом видных американских ученых и ведущих инженеров, а также с крупными учеными Англии, Франции, ФРГ, Японии и других стран. По признанию руководителей Конгресса советские ученые внесли серьезный вклад в его итоги.

Н. И. Шуйкин

СОВЕЩАНИЕ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ

В конце 1956 г. в Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского состоялось совещание по вопросу стандартизации лабораторной посуды с нормальными шлифами для работы в области органической химии. Совещание было созвано Отделением химических наук АН СССР; в нем приняли участие представители 17 различных организаций: академические учреждения — Отделение химических наук, Казанский филиал АН СССР, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Институт элементоорганических соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Геохимический институт, Институт нефти, Институт физической химии; учебные заведения — химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Московский институт цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, Всесоюзный

научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Г. Орджоникидзе, Институт биологической и медицинской химии АМН СССР, НИИМП; Государственный союзный Клинский завод лабораторных приборов «Лабприбор». Участники совещания осмотрели постоянную выставку лабораторной посуды с нормальными шлифами, образцы которой разработаны объединенной комиссией институтов органической химии (ИОХ) и элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР.

В своем вступительном слове председатель совещания, член-корреспондент АН СССР, М. И. Кабачник (ИНЭОС АН СССР) отметил, что наше время характеризуется всемерным внедрением новой техники во всех областях научной и промышленной деятельности советских людей, причем использование новой техники является не модой, а насущной необходимостью для кардинального повышения производительности труда. В решениях XX съезда КПСС очень большое внимание уделяется внедрению новой техники в промышленность, в сельское хозяйство, а также в научные исследования. Научным институтам, призванным занимать передовые позиции в развитии нового в стране, нетерпимо отставание в техническом отношении. А между тем химики пользуются моделями лабораторной посуды явно устаревшей конструкции первой половины нашего века. Ныне назрела насущная необходимость резкого повышения уровня технической оснащенности наших лабораторий современными стеклянными приборами, стандартизированными в большей мере, чем это было сделано до сих пор. Освоение нашей промышленностью производства стандартных шлифов в значительной степени облегчает эту задачу.

С докладом, подготовленным комиссией, о стандартизации лабораторной посуды с нормальными шлифами выступил ее председатель канд. хим. наук О. Д. Стерлигов (ИОХ АН СССР). Он указал, что введение нормальных шлифов (НШ) в лабораторную практику обладает многими преимуществами по сравнению с употреблением корковых или резиновых пробок или нестандартных шлифов. Это чрезвычайно расширяет возможности работающего и позволяет собирать разнообразные приборы из небольшого количества деталей.

Применение НШ допускает расширение рамок стандартизации, что приводит, с одной стороны, к повышению производительности труда стеклодувов и улучшению качества посуды, а, с другой стороны, расширяет возможности экспериментатора, повышая производительность и культуру его труда.

Затем докладчик отметил, что за рубежом уже 25—30 лет назад поняли преимущество нормальных шлифов и организовали выпуск химической посуды с НШ. Однако возможности НШ использованы далеко не полностью даже всемирно известной фирмой «Шотт», которая выпускает отдельные уже устаревшие образцы посуды. В 1949—1950 гг. Клинский завод начал выпускать посуду с НШ по чертежам, разработанным химфаком МГУ, но по сравнению с конструкциями и ассортиментом изделий, выпускаемых той же самой фирмой «Шотт»,— это было шагом назад. Существенным недостатком ряда выпускаемых приборов с НШ является необоснованность их конструкций, что явилось следствием «бумажного» подхода к делу. Многие, хотя и не все виды посуды, совершенно не удовлетворяют современным лабораторным требованиям.

Циркониевое стекло, из которого изготовляется посуда с НШ, обладая вполне удовлетворительной химической стойкостью, недостаточно стойко термически, а нормальные шлифы из жаростойкого (пирекс) и молибденового стекла не изготовляются.

Министерство приборостроения мало интересуется потребностями лабораторий, выпуская чрезмерно большое количество посуды без НШ, и не стремится наладить широкий выпуск новых типов посуды и прекратить производство устаревших типов ее.

Таким образом, фактическое отсутствие пригодной для работы посуды с НШ и настоятельная потребность в ней привели к возникновению в 1953—1954 гг. объединенной комиссии ИОХ – ИНЭОС АН СССР по разработке стандартной стеклянной посуды с НШ в составе 8 человек: от ИОХ — Д. М. Дубинин, А. В. Камерницкий, М. И. Розенгарт, Э. Н. Сафонова, О. И. Сорокин, О. Д. Стерлигов и от ИНОЭС — С. В. Витт, Р. В. Кудрявцев. Особую инициативу в работе комиссии проявил заведующий стеклодувной мастерской Д. М. Дубинин.

Докладчик остановился на общих принципах, из которых исходила комиссия при конструировании наиболее рациональных моделей посуды. 1. Применение пяти размеров НШ: 10; 14,5; 19; 29; 45. Данное количество НШ является необходимым для конструирования лабораторной посуды общего назначения. 2. Расчленение аппаратуры на отдельные узлы-элементы, согласующиеся между собой. Это обеспечивает возможность сборки максимального числа приборов. При конструировании согласовывались длины концов холодильников, алонжей, воронок, ножек термометров, размеры пауков, насадок, высоты горл у колб и пр. 3. Целесообразное применение проходных и обрезных шлифов. Первые применялись всюду, где необходимо предотвратить соприкосновение чистого вещества со шлифом. 4. Максимальное сокращение «паразитных» объемов и расстояний. Этим достигается сведение к минимуму задержки вещества в приборе. 5. Удобство в работе, хранении и изготовлении.

В результате проделанной работы комиссией был создан сборник 1 «Чертежи стеклянной посуды с нормальными шлифами», охватывающий 35 типов посуды общего назначения, представляющих собой лишь самую необходимую посуду для работы с количествами вещества порядка десятков-сотен грамм. В сборник включены технические чертежи 170 деталей стеклянной посуды с нормальными шлифами. Эти де-

тали дают возможность собирать различные приборы для проведения реакций, перегонки и фильтрования. Разработанные комиссией образцы прошли практическую проверку в лабораториях ИОХ и ИНЭОС АН СССР. Образцы посуды были разработаны в тесном сотрудничестве со стеклодувами, с учетом не только требований химиков, но также и возможностей стеклодува средней квалификации.

Кроме того, комиссией и стеклодувной мастерской ИОХ АН СССР впервые в СССР разработан ряд типов термометров с НШ. В настоящее время для нужд ИОХ и ИНЭОС АН СССР изготовляются 20 моделей термометров: 8 моделей общего назначения с НШ 14,5 и пределами измерения от 0 до 300° и различной длиной ножки и 12 моделей укороченных термометров (типа Аншютца) с верхним и нижним НШ 14,5 и нижним НШ 10 для измерения температур от 0 до 200°. Далее докладчик отметил, что ввиду большой целесообразности применения стандартной стеклянной аппаратуры с НШ в химических лабораториях и возможности организации ее серийного производства, необходимо наладить ее заводское производство. В заключение О. Д. Стерлигов зачитал предложения комиссии. Во время доклада О. Д. Стерлигов демонстрировал образцы посуды, изготовляемой Клинским заводом по чертежам химфака МГУ, чертежи из каталога «Шотт», а также образцы посуды, разработанные объединенной комиссией.

После доклада состоялись прения (выступило 13 чел.). Все без исключения выступавшие одобрили и горячо поддержали инициативу комиссии. Представитель Казанского филиала АН СССР К. В. Никоноров по поручению акад. А. Е. Арбузова сообщил, что казанские химики готовы включиться в эту работу. Он отметил, что основная масса посуды, которая изготовляется Клинским заводом и заводом «Победа труда» для МГУ, несовершенна и должна быть самым критическим образом пересмотрена. Попытка вмешаться и помочь заводу изготовлять более современные приборы не привели к большим результатам. Никоноров поддержал предложение комиссии выпускать посуду не только из циркониевого стекла, но из молибденового и стекла пирекс. Он сделал ряд критических замечаний по конструкциям представленных на выставке образцов, заявил, что достаточно выпускать посуду с 5 различными НШ, как указано в докладе, и призвал совещание поддержать предложение об организации выпуска термометров с НШ.

Ю. А. Бедов (Ин-т нефти АН СССР) отметил наше отставание от уровня зарубежной лабораторной техники на 25—30 лет. Он поставил вопрос перед совещанием о необходимости одобрить деятельность комиссии и включиться всем заинтересованным организациям в работу по разработке стандартных образцов лабораторной посуды, поддерживая контакт с комиссией. Ю. А. Бедов предложил ввести разработанные комиссией чертежи в качестве стандартов. Он сделал ряд критических замечаний относительно работы Клинского завода, указав, что руководители завода мало заинтересованы в работе цеха НШ и не принимают мер к тому, чтобы наладить производство НШ из молибденового стекла и стекла пирекс, а ограничиваются только циркониевым стеклом. Он выразил возмущение, что стеклодувов цеха НШ иногда даже переводят на изготовление елочных игрушек.

Е. Н. Прилежаева (ИОХ АН СССР) отметила, что вопрос о стандартизации посуды для химиков — это вопрос повышения производительности труда в лаборатории. Хорошо было бы, если начинание двух институтов было доведено до широкого государственного масштаба. Это сохранило бы огромное количество государственных средств. Сегодня наша задача, сказала она, состоит в том, чтобы, обсудив возможно более широко наши предложения, поставить перед правительством вопрос о производстве стандартной стеклянной посуды с НШ. Е. Н. Прилежаева вносит предложения: 1) расширить ассортимент производства стекла и создать совершенно строгие стандарты на стекло; 2) провести широкое обсуждение образцов посуды с НШ, разработанных комиссией, и 3) поставить перед правительством вопрос о том, чтобы направить нашу делегацию за границу, включив в нее научных сотрудников, ведущих работников стеклодувных мастерских и заводов, для изучения зарубежного опыта.

Затем выступил стеклодув ИОХ АН СССР Ф. С. Титов и поддержал предложение Ю. А. Бедова о расширении производства посуды с НШ.

С. Д. Левина (Ин-т физ. хим. АН СССР) подчеркнула, что вопрос о стеклянной посуде является самым узким местом в лабораторной технике. Для физикохимиков имеют большое значение шлифы для вакуумных установок. Однако стандартные шлифы для вакуумной техники у нас не выпускаются. С. Д. Левина сказала, что необходимо наладить изготовление переходов между различными типами стекол, переняв опыт Электрозавода.

Ш. А. Карапетян (ИНЭОС) заявил, что сейчас стоит вопрос о том, чтобы заводы выпускали лабораторную посуду с НШ хорошего качества. Однако на заводах имеется немало трудностей при введении нового. Заводы должны иметь максимум оперативности, а для этого надо предоставить им право переходить на новые марки посуды по просьбе группы заказчиков, без всякой волокиты, чтобы завод делал не елочные игрушки, а нужную посуду. Нельзя вводить жесткие стандарты по номенклатуре лабораторной посуды, а надо создать большое разнообразие вариантов в зависимости от потребителей. Далее, Карапетян подверг жесткой критике работу химфака МГУ по разработке образцов посуды с НШ и сказал, что надо предъявить счет ему за то, что это разработка проводилась тайком от научной общественности и

теперь все должны страдать от допущенных промахов. Карапетян указал, что большая часть посуды Клинского завода не пригодна для лабораторной работы и ректификационные колонки Клинского завода разрезаются для того, чтобы получить пирексовые шлифы. Он сообщил, что периферийные лаборатории, в том числе и заводские, работают на посуде Клинского завода (например Калужский комбинат душистых веществ) и берут ее вагонами, а используют только небольшую часть. Это ведет к колоссальным тратам государственных средств. В конце своего выступления Карапетян сказал, что необходимо искать совместно с представителями заводов и главков те организационные пути, которые позволили бы выпускать лабораторную посуду хорошего качества.

С. В. Витт (ИНЭОС АН СССР) от имени комиссии информировал совещание о ближайших задачах ее работы, подчеркнул необходимость тесного контакта заводов и потребителей. Сейчас самое главное, сказал он, чтобы разработанные образцы были приняты к изготовлению Клинским заводом.

Д. М. Дубинин (ИОХ АН СССР) отметил, что работу Клинского завода надо критиковать, но ему надо и помогать. Цель совещания и выставки образцов посуды заключается в том, чтобы учесть опыт, который накопился у химиков-органиков за последнее время по конструированию посуды. Желательно, чтобы то небольшое количество посуды, образцы которой имеются, Клинский завод выпускал. Пусть она имеет некоторые недостатки, но когда завод перейдет на массовое производство, то будет больше отзывов, критических замечаний и легче будет внести коррективы в конструкции отдельных деталей. Затем Д. М. Дубинин остановился на вопросе об изготовлении термометров с НШ; он указал, что эти термометры стали выпускаться стеклодувной мастерской ИОХ АН СССР после того, как Клинский термометрический завод отказался этим заниматься. Заключая свое выступление, Д. М. Дубинин отметил, что отдельным стеклодувным мастерским самим делать шлифы дело сложное и трудное. Каждому же заводу, изготовляющему химическую посуду, нетрудно у себя наладить выпуск НШ из разных сортов стекла. Этим должны заниматься Клинский, Сходненский, Московский заводы, а также завод «Победа труда» и ряд других.

И. Е. Буланов обращает внимание совещания на то, что заводы изготовляют разные марки стекла и их не маркируют, что вызывает трудности в работе. Далее, он сделал ряд критических замечаний по поводу продукции Клинского завода, указав что надо выпускать хорошую лабораторную посуду с НШ.

Затем выступил представитель Клинского завода П. А. Орнатский, который отметил что многие недостатки в работе завода зависят от вышестоящих организаций. Так, заводу предписано выпускать безборное циркониевое стекло. Завод примет меры, чтобы увеличить ассортимент посуды с НШ, но она будет делаться из циркониевого стекла. Далее он сказал, что цех НШ и в этом году будет выпускать елочные игрушки, так как план ширпотреба даже увеличен. Дело в том, что план выполнения ширпотреба контролируется, а выпуск НШ не контролируется. Необходимо отметить, что елочные игрушки может выпускать любая кустарная артель, а между тем нас заставляют их делать. Чтобы увеличить выпуск НШ на Клинском заводе, надо увеличить число рабочих, так как на заводе недостаточно механизирован труд стеклодува. Главк не идет на увеличение числа рабочих, так как это снижает производительность труда. Кроме того, сейчас на смену опытным стеклодувам приходят молодые и мало опытные. Несмотря на все это, завод примет все меры для освоения и выпуска новых видов посуды с НШ. П. А. Орнатский предлагает составить технические условия на разработанные конструкции посуды, которые будут утверждены заводом и главком и согласованы с потребителем, после чего завод станет выпускать новую посуду. В заключение П. А. Орнатский призвал к более активному участию научных сотрудников институтов в разработке определенных видов изделий и более тесному контакту с заводом.

А. В. Камерницкий (ИОХ АН СССР) указал, что положение в цехе НШ Клинского завода таково, что в силу нехватки людей цех может удовлетворить только на одну треть потребность по изделиям с НШ. В связи с этим комиссия предлагает расширить цех НШ. Сейчас на заводе лежит на полтора миллиона рублей продукции, которую никто не берет, и в то же время та посуда, которая была выпущена по нашим образцам, не доходила до склада — бралась непосредственно из цеха. Далее, А. В. Камерницкий остановился на вопросе производства стекла и указал, что нельзя сокращать количество выпускаемых типов стекла, так как разные типы стекла бывают необходимы в работе. Однако, наряду с циркониевым стеклом, промышленность должна расширить производство молибденового стекла, стекла пирекс, кварцевого стекла и других типов стекла, причем нужно обязательно проводить маркировку стекла.

Г. Т. Андрианова (ИФХ АН СССР) охарактеризовала качество изделий, выпускаемых Клинским заводом, и, в частности, указала, что, если шоттовская посуда служит долго, то изделия Клинского завода быстро выбывают из строя. Затем она отметила, что заводам надо дать право по согласованию с потребителями проводить изменения в конструкции изделий. Необходимо поручить одному заводу в СССР обслуживание научных учреждений, учебных заведений и заводских лабораторий и специализировать его в этом отношении.

П. И. Поляков (химфак МГУ) сказал, что химфак одобряет инициативу комиссии и считает ошибкой факультета, что он при создании образцов не организовал их обсуждение. П. И. Поляков остановился на том, что необходимо организовать на

Клинском заводе производство отдельных НШ из 23-го стекла, стекла пирекс, молибденового стекла и других видов стекла. Это имеет большое значение, так как, в частности, на химфаке все установки сделаны из 23-го стекла или пирекса, а Клинский завод поставляет только НШ из циркониевого стекла.

В заключительном слове О. Д. Стерлигов отметил, что совещание одобрило работу комиссии, ее предложения и сделало ряд замечаний, которые комиссия учтет.

Совещание поручило комиссии ИОХ—ИНЭОС АН СССР совместно с ОХН АН СССР обратиться через Президиум АН СССР в Министерство приборостроения СССР и в Гостехнику с письмом, чтобы информировать эти организации о работе комиссии, совещания и о предложениях, выдвинутых на нем, а также описать создавшееся ненормальное положение со снабжением научных, учебных и заводских учреждений качественной лабораторной посудой с НШ. Совещание просило ОХН АН СССР организовать издание сборника чертежей стеклянной посуды с НШ, подготовленного комиссией, и разослать его всем заинтересованным организациям. Совещание признало целесообразным осветить в печати работу комиссии, а также вопросы, связанные с введением лабораторной посуды с НШ. В заключение совещание приняло к сведению обещание представителя Клинского завода начать с 1957 г. выпуск изделий, согласно сборнику комиссии ИОХ—ИНЭОС АН СССР, и призвало все заинтересованные организации включиться в работу по созданию современных типов стеклянной аппаратуры.

О. Д. Стерлигов,
А. В. Камерницкий
и О. И. Сорокин

ОБЩИЕ СОБРАНИЯ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК В СЕНТЯБРЕ—НОЯБРЕ 1956 г.

На общем собрании Отделения химических наук АН СССР, состоявшемся под председательством акад. М. М. Дубинина 27—28 сентября 1956 г., доклад на тему «Химия ферроцианидов металлов и их практическое значение» сделал член-корр. АН СССР И. В. Тананаев. Отметив, что ферроцианиды металлов являются весьма обширным и мало изученным классом химических соединений, И. В. Тананаев указал, что одним из оснований для их использования в технологии и аналитической химии является очень малая растворимость этих соединений. Между тем масштабы их применения были значительно сужены по причине крайней изменчивости химического состава ферроцианидов, вызванной склонностью к образованию смешанных солей, процесса, теория которого до сего времени изучена недостаточно. Исследования, проведенные под руководством И. В. Тананаева в Институте общей и неорганической химии АН СССР, позволили найти некоторые закономерности, характеризующие образование смешанных ферроцианидов щелочных металлов — лития, натрия, калия, рубидия, цезия и одновалентного таллия, с одной стороны, и, с другой,—таких «тяжелых» металлов как магний, кальций, стронций, цинк, кадмий, иттрий, лантан, церий, неодим, галлий, индий, цирконий, свинец, марганец, железо, кобальт, никель, торий и уран.

Было выделено значительное количество новых соединений и, кроме того, была установлена возможность в отдельных случаях предсказать ход реакции в соответствующих системах. Показано, что все разнообразие видов взаимодействия между ферроцианидами щелочных металлов и обычными солями тяжелых металлов может быть сведено к четырем типам диаграмм растворимости, при помощи которых могут решаться вопросы образования и строения ферроцианидов. Совокупность данных относительно химического поведения смешанных ферроцианидов позволила выявить их многоядерную структуру и различную прочность связи в них щелочного и тяжелого металлов. Было сформулировано понятие о зональном строении внешней катионной сферы комплексных ферроцианидов. Вследствие неодинаковых для обоих внешнесферных металлов условий обменной способности, столь характерной и сильно выраженной у смешанных ферроцианидов, их можно считать, сказал И. В. Тананаев, как бы неорганическими прототипами ионообменных смол. Докладчиком предложен метод определения обменной емкости смешанных ферроцианидов, заключающийся в изучении обменной реакции между ионами щелочных металлов и нормальными ферроцианидами тяжелых металлов. В заключение И. В. Тананаев отметил, что ионообменные свойства смешанных ферроцианидов, их растворимость и многоядерность структуры открывают возможность осуществления значительного числа новых процессов, к которым относятся: извлечение из раствора очень малых количеств щелочных и редких металлов, разделение некоторых трудно разделяемых пар металлов (цирконий — гафний, рубидий— цезий, отдельных редкоземельных металлов); и, наконец, аналитическое определение большинства элементов периодической системы.

В прениях по докладу выступили: члены-корр. АН СССР И. П. Алимарин, В. И. Спицын, А. В. Новоселова, А. А. Гринберг, Б. П. Никольский, акад. М. М. Дубинин и др.

В докладе «О металлохимии и некоторых ее задачах» доктор хим. наук И. И. Корнилов охарактеризовал общую задачу металлохимии как «изучение химического взаимодействия металлических элементов периодической системы друг с другом или с металлоидами в случае образования с последними растворов и соединений

с металлическим характером связи». Докладчик отметил, что элементы, схожие по химическим свойствам, не склонны к образованию металлических соединений, но образуют непрерывные твердые растворы как, например, хром и молибден, никель и кобальт, титан и цирконий, кремний и германий, а также другие. Однако при возрастании различия в химических свойствах металлических элементов возрастает их способность к образованию металлических соединений, состав которых, а также строение находятся в зависимости от положения этих элементов в периодической системе Д. М. Менделеева. Докладчиком были сформулированы важнейшие направления развития металлохимии, к которым могут быть отнесены: 1) дальнейшая разработка теории образования металлических растворов и соединений с изучением прочности связи атомов методами кристаллохимии, термохимии и радиохимии; 2) изучение составов и структуры простых и сложных металлических соединений и их твердых растворов в поликомпонентных системах методом химического и селективного выделения из сплавов сложного строения. Докладчик высказал мнение, что основные данные по прочности химической связи атомов в металлических растворах и соединениях могут найти применение при решении практической задачи — изыскания сплавов с заданными свойствами.

В прениях выступили: доктора наук Н. А. Торопов, В. И. Михеева, акад. М. М. Дубинин.

По вопросу «О реакции водородного обмена циклопентадиена» выступил с докладом член-корр. АН СССР Д. Н. Курсанов, который сообщил об исследовании подвижности атомов водорода при этой реакции в присутствии щелочного катализатора N,N′-диметилпиридонимина. Было показано, что все шесть атомов водорода циклопентадиена в весьма мягких условиях вступают в реакцию водородного обмена с окисью дейтерия в растворе диоксана. В этой реакции особые свойства водородов метиленовой группы не проявляются. Д. Н. Курсанов приводит подтвержденный экспериментально механизм реакции. Изучение обменоспособности ферроцена показало, что он практически не вступает в реакцию водородного обмена. Докладчик указал, что, если бы связь атома железа с циклопентадиенильным остатком была чисто ионной, это явление не могло бы иметь места.

В прениях выступили: проф. А. И. Шатенштейн, акад. А. Н. Фрумкин, члены-корр. Я. К. Сыркин и М. М. Шемякин, акад. М. М. Дубинин.

Доклад «О синтезе соединений алифатического ряда на основе тиофена и его гомологов» сделал доктор хим. наук Я. Л. Гольдфарб. Он отметил, что в США за последние годы получил практическое применение метод синтеза тиофена, основанный на использовании фракции нефти, содержащей углеводороды C_4, и серы или сернистого ангидрида. В СССР источником получения тиофена и особенно его гомологов является смола сланцев Поволжья. Большой интерес представляет синтез на основе этого сырья соединений алифатического ряда, которые трудно доступны при других методах синтеза. Тиофен в этом процессе является промежуточным звеном реакции, позволяющим сшивать цепи различного строения и длины и вводить в них необходимые функциональные группы. Это осуществляется реакцией восстановительного обессеривания действием никеля Ренея. Этим способом были получены высшие спирты, гликоли, кислоты, оксикислоты, аминокислоты и т. д. Некоторые из этих веществ, как указал докладчик, могут найти применение в качестве компонентов топлив и масел, исходных продуктов для процесса поликонденсации и другое. Однако это может быть осуществлено при условии увеличения выходов и дальнейшей разработки катализатора реакции.

В прениях выступили: член-корр. М. И. Кабачник, акад. И. Л. Кнунянц, члены-корр. Н. И. Шуйкин и М. М. Шемякин, акад. Б. А. Арбузов.

На общем собрании Отделения, состоявшемся под председательством акад. М. М. Дубинина 25—26 октября 1956 г., доклад «О проблемах химии и технологии фосфорных удобрений» сделал акад. С. И. Вольфкович. Докладчик отметил, что, несмотря на столетний опыт и большие масштабы производства фосфорных удобрений, химия и технология их находятся в состоянии непрерывного роста и значительных качественных сдвигов. Ряд новых научно-технических задач возник в связи с успехами биологических наук, особенно в результате применения радиоактивных и стабильных изотопов. На основе физико-химического анализа, кристаллооптического и рентгеноструктурного изучения фосфатов исследователи пришли к более глубоким представлениям о минералогическом составе, структуре и генезисе апатитов и фосфоритов. Усилилось внимание к использованию фтора и ряда редких элементов, особенно лантанидов и урана, входящих в состав некоторых природных фосфатов. Докладчик подчеркнул, что переработка фосфатов азотной кислотой получает все большее распространение благодаря практически полному комплексному использованию реагентов и двукратному использованию азотной кислоты: для разложения фосфата и в качестве составной части нитратного удобрения. Главные отличия разных схем азотнокислотной переработки фосфатов состоят в методах связывания и выделения кальция и получения простых или сложных удобрений. За последнее время освоено производство двойных и тройных удобрений разложением фосфатов азотной кислотой или ее смесью с серной кислотой, без отделения нитрата или сульфата каль-

ция, с последующим усреднением полученного полупродукта аммиаком и успешно решена важная задача замены серной кислоты двуокисью углерода.

В настоящее время в СССР построен и работает цех по переработке фосфатов азотной кислотой по трем разработанным у нас схемам. Советская промышленность предусматривает значительное развитие азотнокислотной переработки фосфатов. Процесс гидротермической переработки фосфатов, сообщил докладчик, изучался как на синтетических препаратах: фтор- и гидроксилапатите, так и на различных природных фосфатах, особенно на хибинском апатитовом концентрате содержащем нефелин. В качестве примесей или добавок к фосфатам изучались SiO_2, Al_2O_3, Na_2O, CaO, MgO, каолин, глина, нефелин и другие вещества. Наиболее эффективной оказалась добавка кремнезема (песка, затем нефелина; последний значительно понижает плавкость шихты). Наличие окиси магния оказывает положительное влияние на переход фосфата в цитратнорастворимую форму. При добавлении известняка к некоторым низкоплавким фосфоритам, наряду с повышением температуры плавления шихты, достигается перевод фосфата в цитратнорастворимую форму. Скорость процесса обесфторивания пропорциональна скорости диффузии иона фтора из центра кристалла или слоя расплава апатита к поверхности. Для установления связи между физиологической эффективностью, составом и структурой фосфатных соединений был синтезирован ряд силикофосфатов, попадающих в разные области диаграммы CaO — P_2O_5— SiO_2. Полученные препараты были исследованы химически, микроскопически и рентгенографически. Обесфторенные фосфаты, не содержащие связанного SiO_2, при взаимодействии с водой легко переходят в гидроксилапатит. В силикофосфатах такой переход резко замедляется или вовсе не происходит. Акад. С. И. Вольфкович сообщил, что производство плавленых магнезиальных фосфатов из шихт, состоящих из фосфатных руд и природных магнийсодержащих силикатов и карбонатов, позволяет получать фосфорно-магниевые удобрения в шахтных, пламенных и электрических печах. Продукты содержат от 17 до 20% P_2O_5 и от 12 до 17% MgO. Представляет интерес процесс взаимодействия природного фосфата с сульфатом магния, реализованный недавно в ГДР. При взаимодействии паров метафосфорной кислоты с известняком или фосфатом можно получить весьма высокопроцентное фосфорное удобрение — метафосфат кальция, содержащее до 66% P_2O_5 (способ, впервые предложенный в СССР Э. В. Брицке). Интересный вариант представляет собой окисление фосфора парами воды или жидкой водой с получением элементарного водорода, изучавшийся в СССР и других странах. Полученный водород может быть связан с азотом в синтетический аммиак, а взаимодействием его с фосфорной кислотой легко получить фосфаты аммония. Таким образом возникает интересная задача комбинирования двух крупных химических производств: фосфора и фосфорной кислоты с синтезом аммиака. При электротермической переработке фосфатов могут быть получены, кроме P_2O_5 и концентрированных кислот, «сверхконцентрированные» сложные удобрения: метафосфаты аммония, содержащие до 73,2% P_2O_5 и 17,5% NH_3, а также метафосфат калия, содержащий 53—54% P_2O_5 и около 38% K_2O.

В прениях по докладу выступили члены-корр. АН СССР С. З. Рогинский и А. Ф. Капустинский и др.

Кандидат химических наук В. В. Илларионов (Институт удобрений и инсектофунгисидов МХП) доложил об исследовании методом физико-химического анализа систем фосфор — сера и сера — селен. Предложенным докладчиком методом температурных реверсий были установлены кривые распада твердых растворов, а также проведены термографические, рентгенографические и другие исследования. Были изучены некоторые нестабильные соединения и определены упругости паров стабильных сульфидов, что позволило установить их состояние в расплавах и использовать полученные данные для технологических целей. Полученные результаты, как указал докладчик, дают основание считать возможным производить очистку серы от селена и подойти к технологической схеме очистки серы, получаемой при переработке сульфидных руд путем ректификационной конденсации.

В прениях по докладу выступили члены-корр. АН СССР А. Ф. Капустинский, С. З. Рогинский, акад. Н. Н. Семенов и М. М. Дубинин.

В докладе на тему «Свойства и строение фтористых соединений бериллия» член-корр. АН СССР А. В. Новоселова сообщила о проведенных ею исследованиях по изучению диаграмм состояния систем, содержащих фтористый бериллий и фториды различных металлов, что позволяет выяснить условия образования различных комплексных фторидов бериллия и определить некоторые их свойства. Была найдена модификация BeF_2, подобная кварцу. Термическое и рентгеновское исследование модификаций фтористого бериллия указывает на существование аналогии между кристаллическим фтористым бериллием и двуокисью кремния. Методом определения растворимости и рентгенофазового анализа были исследованы диаграммы состояния систем MeF — BeF_2— H_2O и установлено существование фторидов следующих составов: Me_2BeF_4; $MeBeF_3$; $MeBe_2F_5$ (Me — щелочной металл).

А. В. Новоселова отметила, что типы диаграмм плавкости силикатных систем и модельных фторидных систем в основном сходны, но имеются и различия, что не позволяет переходить путем количественных пересчетов от инвариантных точек фторидных систем к соответствующим точкам силикатных систем. Представляет научный и практический интерес исследование стекол, содержащих фтористые соединения

бериллия, которые отличаются весьма низкими показателями преломления и проницаемостью для излучения в широком диапазоне частот; фторидные стекла также могут являться моделью силикатных стекол.

В прениях по докладу выступили члены-корр. АН СССР В. И. Спицын, Б. В. Некрасов, С. З. Рогинский, акад. М. М. Дубинин.

Член-корр. АН СССР И. Е. Старик сделал доклад на тему «Форма нахождения радиоэлементов в кристаллических веществах». Докладчик отметил, что отличие указанной группы радиоэлементов от обычных элементов, помимо их радиоактивности, состоит в том, что они образуются в кристалле после его образования и обладают резко отличными химическими и кристаллохимическими свойствами от материнских веществ, входящих в состав кристаллической решетки. Изучение этого вопроса наиболее удачно проводить на природных образованиях — радиоактивных минералах, так как в этом случае имеется радиоактивное равновесие. Однако ввиду чрезвычайно малых количеств образующихся радиоэлементов, обычные методы исследования оказались неприменимыми. Все результаты, доказывающие форму состояния в кристаллической решетке радиоэлементов (продуктов распада), получены косвенными методами — изучением эманирования и сравнительной выщелачиваемости. Как было выяснено, эманирование исследуемых минералов — процесс не поверхностный, а объемный, и так как диффузия в самой кристаллической решетке практически отсутствует, то естественно предположить, что она происходит по нарушениям в кристалле, по существующей в кристалле сети капилляров. Работа с изотопами радия показала, что процент выщелачиваемости в нейтральной среде обычно значительно меньше коэффициента эманирующей способности, но если в растворе присутствуют другие катионы, то выщелачиваемость резко возрастает и при наличии достаточной концентрации ионов двухвалентных металлов степень выщелачиваемости и коэффициент эманирующей способности практически делаются равными. Во всех исследованных случаях установлено, что в слабокислой нейтральной и слабощелочной средах происходит преимущественно выщелачиваемость изотопов радия по сравнению с ураном. По достижении достаточной кислотности происходит растворение, и тогда радий и уран переходят в раствор в равновесных количествах. Поэтому следует различать два процесса, приводящие к переходу радиоэлементов из минерала в жидкую фазу— выщелачиваемость и растворение. Выщелачиваемость есть переход какого-либо элемента из минерала без нарушения целостности его кристаллической решетки. Растворение является переходом в раствор всех элементов, входящих в состав минерала. На основе этих представлений предложены теории образования природных вод, богатых радиоэлементами.

В прениях выступили члены-корр. АН СССР И. П. Алимарин, С. З. Рогинский, акад. М. М. Дубинин и др.

На общем собрании Отделения, состоявшемся 22—23 ноября 1956 г. под председательством акад. М. М. Дубинина, член-корр. АН СССР Б. В. Дерягин и доктор хим. наук Н. А. Кротова выступили с докладом на тему «Роль электрических и молекулярных явлений и адгезии пленок полимеров». Докладчики отметили, что одной из основных задач учения о поверхностных явлениях является исследование процессов, сопровождающих образование новых поверхностей раздела, например при механических воздействиях. Однако рассмотрение подобных процессов на основе термодинамики поверхностных явлений, как это часто имеет место, не только недостаточно, но может приводить и к неверным выводам. Только кинетический подход, основанный на рассмотрении механизма процесса, может вести к развитию теории этих явлений. При отслаивании пленок полимеров от металлов, стекол и некоторых других полимеров наблюдаются электрические разряды, указывающие на образование высоких разностей потенциалов. Теория позволяет подсчитать, исходя из наиболее вероятных значений плотности зарядов двойного электрического слоя, работу, затрачиваемую на единицу площади пленки при быстром ее отрыве. Эта величина, как сообщается в докладе, как правило, на несколько порядков больше, чем работа, совершаемая при отрыве против ван-дер-ваальсовых и валентных сил.

Таким образом, при интерпретации работы адгезионного отрыва пленок полимеров лишено смысла учитывать вклад, непосредственно вносимый этими последними силами, как было ранее общепринято. Сравнение работы отрыва пленок полимеров, непосредственно измеренной в различных условиях (скорость отрыва, давление и род окружающего газа), обнаруживает хорошее количественное совпадение с работой разделения разноименных обкладок двойного слоя, что подтверждает развитую авторами электрическую теорию адгезии. Для количественной проверки теории было использовано измерение энергии и скоростей быстрых электронов, эмиссия которых при образовании новых поверхностей раздела была впервые обнаружена и исследована докладчиками. Эти измерения доказали, что при отрыве пленок в вакууме образуются разности потенциалов — до десятка киловольт как раз величины такого порядка, которые необходимы для того, чтобы объяснить затрачиваемую при отрыве работу. Аналогичное явление эмиссии быстрых (до 150 kV) электронов было обнаружено и при механическом разрушении в вакууме кристаллов. При когезионном (и близком к нему по природе) разрушении аморфных тел электрические явления отсутствуют. Высокие значения работы образования новых поверхностей в этом случае можно объяс-

нить энтропийными эффектами при распутывании полимерных цепей, сопровождающем прорастание поверхности разрыва. Этот же эффект возникает и при адгезионном разделении двух приведенных в контакт совместных полимеров.

В прениях выступили академики П. А. Ребиндер, В. А. Каргин, М. М. Дубинин.

Доклад доктора хим. наук А. В. Киселева был посвящен вопросу об энергии адсорбции углеводородов. В докладе рассмотрены выполненные в 1956 г. работы по измерениям изотерм и дифференциальных теплот адсорбции, по термодинамике адсорбции и по теоретическим расчетам энергии адсорбционных сил для ряда индивидуальных углеводородов различного строения на графитовых телах и силикагелях. Располагая чувствительным самопишущим адсорбционным калориметром с автоматически регулируемым постоянным теплообменом и адсорбционной установкой с вакуумной жидкостной капиллярной микробюреткой, докладчик имел возможность подробно изучить зависимости дифференциальных теплот адсорбции паров ряда углеводородов от заполнения поверхности необработанных и графитированных саж. Это позволило детально исследовать адсорбционные равновесия в моно- и полимолекулярной областях и определить стандартные термодинамические характеристики адсорбции углеводородов и их зависимость от строения молекул последних, т. е. рассчитывать для них адсорбционные равновесия. Это позволило также сопоставить теоретически вычисленные значения энергии адсорбционных сил с калориметрически определенными теплотами адсорбции. Результаты теоретического расчета энергии адсорбции на графите были сопоставлены с дифференциальными теплотами адсорбции, определенными в калориметре на графитированных сажах, поверхность которых является достаточно однородной. Во всех случаях, когда можно было сделать такие сопоставления, оказалось, что эти величины хорошо совпадают. Поэтому разработанная теория позволяет значительно сократить экспериментальную работу и предсказать с удовлетворительной точностью величины энергии адсорбции многих сложных молекул на основании их строения. Параллельно этим работам с графитовыми телами, которые проводились в лаборатории сорбционных процессов Института физической химии Академии наук СССР, в лаборатории адсорбции химического факультета Московского университета им. М. В. Ломоносова велись работы по изучению теплот адсорбции углеводородов на силикагелях различной структуры и степени гидратации поверхности. В этом случае физические взаимодействия, играющие основную роль при адсорбции углеводородов на графитах, проявляются гораздо слабее, но наряду с ними при адсорбции непредельных и ароматических углеводородов проявляются более глубокие взаимодействия с образованием молекулярных комплексов (π-комплексов) кислотно-основного типа.

Исследование теплот адсорбции паров ряда н. парафинов на графитированных сажах и силикагелях показало, что энергия их адсорбции является аддитивной функцией энергии адсорбции отдельных звеньев молекул углеводородов и в случае графитовых тел значительно превосходит энергию адсорбции на силикагелях. Энергия адсорбции изопарафинов значительно меньше энергии адсорбции углеводородов с нормальной цепью.

В случае графитовых тел энергия адсорбции парафинов больше энергии адсорбции ароматических углеводородов с тем же числом атомов углерода в молекуле. В случае силикагелей с гидратированной поверхностью в результате наложения взаимодействий π-электронов ароматического ряда с гидроксилом кремнекислоты теплота адсорбции ароматических углеводородов значительно превышает теплоту адсорбции насыщенных. В связи с этим при дегидратации поверхности кремнезема теплота адсорбции бензола резко уменьшается, а теплота адсорбции насыщенных углеводордов почти не изменяется.

В прениях выступили член-корр. Я. К. Сыркин, акад. А. Н. Фрумкин, А. Н. Теренин, проф. В. К. Семенченко, акад. М. М. Дубинин.

Доклад на тему «Каталитическая циклизация парафиновых углеводородов с образованием пятичленных циклов» сделали акад. Б. А. Казанский и канд. хим. наук А. Л. Либерман. Докладчики отметили, что парафины в присутствии платинированного угля при 300° или окиси хрома при 500—550° способны в большей или меньшей степени превращаться в ароматические углеводороды с отщеплением водорода. В присутствии платинированного угля эта реакци происходит с промежуточным образованием циклогексановых углеводородов. В присутствии платинированного угля при длительном контакте с катализатором при 310° возможно, кроме того, как это было установлено докладчиками и их сотрудниками еще в 1953—1954 гг., образование углеводородов ряда циклопентана в количествах, превышающих количества ароматических углеводородов.

Так, из н. гептана образуются этилциклопентан и 1,2-диметилциклопентан; из н. октана—н.пропилциклопентан и 1-метил-2-этилциклопентан, как этого можно ожидать на основании строения исходных парафинов. Из изооктана (2,2,4-триметилпентана) может образоваться и в действительности образуется единственный гомолог циклопентана — 1,1,3-триметилциклопентан; из 3-этилциклопентана — этилциклопентан. Оба эти углеводорода могли быть выделены из реакционной смеси при помощи фракционированной перегонки. Из 2,2,3- и 2,3,3-триметилпентана образуется 1,1,2-триметилциклопентан, что было доказано спектроскопическим путем. Выходы циклических углеводородов существенно зависят от природы и строения исходных парафи-

нов, от времени контакта с катализатором и от срока его службы. н.Пентан циклизуется в указанных выше условиях в весьма малой степени; н. гептан и н. октан в заметной, но все же не в такой, чтобы продукты циклизации могли быть легко выделены из продуктов реакции. Перечисленные выше сильно разветвленные парафиновые углеводороды циклизуются в гораздо большей степени; так, в первый период работы катализатора 2,2,4-триметилпентан на 25—30% превращается в 1,1,3-триметилциклопентан. Однако катализатор постепенно утрачивает первоначальную активность и стабилизируется, давая выходы циклических углеводородов в пределах 6—10% для углеводородов разного строения. Зависимость скорости циклизации изооктана от времени контакта имеет линейный хаактер. Изученная реакция применима не только к парафиновым углеводородам, но может быть проведена и с гомологами бензола, имеющими в боковой цепи не менее трех атомов углерода.

В прениях выступили члены-корр. АН СССР С. З. Рогинский, Н. И. Шуйкин, акад. М. М. Дубинин и др.

На тему «Строение молекулы целлюлозы и ее распад» доложил доктор техн. наук В. И. Иванов. Докладчик напомнил, что представление о строении молекулы целлюлозы в виде цепи, построенной примерно из 3000 остатков *d*-глюкопираноз, соединенных между собою β-глюкозидной связью 1—4, было установлено к 1936 г. более чем столетними трудами исследователей разных специальностей. Первое возражение против этого строения было выдвинуто в 1941 г. О. П. Головой и докладчиком, показавшими, что степень полимеризации целлюлозы не 3000, а ~10000.

Кинетические, поляриметрические, статические, химические методы исследования строения целлюлозы позволили установить, что 99—99,9% связей между глюкозными остатками являются 1—4 глюкозидо-глюкозными. Докладчик привел обоснование наличия ослабленных глюкозидных связей, критически разобрал имеющиеся данные об их химической природе, а также внес необходимые уточнения в существующие представления о свойствах оксицеллюлоз и химии их распада. На основании экспериментальных данных была произведена оценка термической устойчивости молекулы целлюлозы и обосновано главное направление ее термического распада с конечным образованием левоглюкозана, продукта, представляющего значительную практическую ценностью для народного хозяйства.

В прениях выступили член-корр. АН СССР Н. И. Никитин, доктора наук З. А. Роговин, Н. В. Михайлов, акад. М. М. Дубинин и др.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Редколлегия журнала «Известия АН СССР, Отделение химических наук» сообщает, что с № 1 1957 г. в журнале вводятся следующие разделы:

1. Неорганическая и аналитическая химия,
2. Физическая химия,
3. Органическая и биологическая химия,
4. Краткие сообщения,
5. «Письма редактору»,
6. Хроника.

«Письма редактору» должны представлять собой очень краткое (не больше 1 стр. на машинке) изложение принципиально важного открытия, новой реакции, явления, закономерности и т. д.

«Письма редактору» печатаются в очередном номере журнала и предусматривают возможность последующего опубликования статьи по этому же вопросу в «Известиях АН СССР, Отделение химических наук» или в других журналах.

Редколлегия журнала
«Известия АН СССР,
Отделение химических наук»

CONTENTS

CHRONICLE

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

Имеются в продаже книги по химии:

Арбузов А. Е., акад. Избранные труды. 1952. 756 стр. с илл., 1 вкл. Ц. 43 р. в переплете.
Бусев А. И. Аналитическая химия. Литература на русском языке (1941—1952 гг.). (Институт научной информации). 1956. 403 стр. Ц. 24 р. 40 к. в переплете.
Бутлеров А. М. Сочинения. Том 1. Теоретические и экспериментальные работы по химии. 1953. 640 стр., 1 вкл.— портр. Ц. 35 р. в переплете.
Бутлеров А. М. Сочененния. Том II. Введение к полному изучению органической химии. 1953. 622 стр., 1 вкл. — портр. Ц. 35 р. в переплете.
Жуков И. И., чл.-корр. АН СССР. Избранные труды. 1952. 484 стр. с илл. Ц. 27 р. 80 к. в переплете.
Материалы по истории отечественной химии. Сборник докладов на Втором всесоюзном совещании по истории отечественной химии 21—26 апреля 1951 г. (Отд. химических наук АН СССР, Комиссия по истории химии). 1953. 318 стр. Ц. 21 р. 20 к. в переплете.
Д. И. Менделеев. Научный архив. Том 1. Периодический закон. 1953. 866 стр., 9 вкл. Ц. 42 р. 40 к. в переплете.
Назаров И. Н. и Бергельсон Л. Д. Химия стероидных гормонов. (Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского). 1955. 752 стр. Ц. 49 р. в переплете.
Наметкин С. С., акад. Собрание трудов. Том I. 1954. 823 стр. Ц. 44 р. в переплете.
Наметкин С. С., акад. Собрание трудов. Том II. 1955. 648 стр. Ц. 38 р. 80 к. в переплете.
Наметкин С. С., акад. Собрание трудов. Том. III. 1955. 799 стр. Ц. 47 р. в переплете.
Орехов А. П., акад. Химия алкалоидов. Второе издание, испр. и доп. д-ром хим. наук Р. А. Коноваловой и канд. хим. наук А. А. Коноваловой. (Отд. химических наук АН СССР). 1955. 859 стр., 1 вкл. Ц. 50 р. в переплете.
Фукс Н. А. Механика аэрозолей. (Институт научной информации). 1955, 351 стр. Ц. 19 р. в переплете.
Чугаев Л. А. Избранные труды. Том I. 1954. 636 стр. Ц. 36 р. 80 к. в переплете.

Книги продаются в магазинах «Академкнига». Иногородним заказчикам книги высылаются по почте наложенным платежом.

Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева, 8, конторе «Академкнига».